

**Untersuchungen über neuartige
Reaktionen von Pyryliumsalzen
mit substituierten Phenylnitromethanen
und Nitromethan**

**INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn**

**Vorgelegt von
Günter Laubert
aus Wichte**

Marburg/Lahn 1968

**Untersuchungen über neuartige
Reaktionen von Pyryliumsalzen
mit substituierten Phenylnitromethanen
und Nitromethan**

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn



Vorgelegt von
Günter Laubert
aus Wichte

Marburg/Lahn 1968



Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-
Universität Marburg/Lahn als Dissertation angenommen
am: 25. 6. 1968

Tag der mündlichen Prüfung: 6. 7. 1968

Berichterstatter: Prof. Dr. K. Dimroth

Mitberichterstatter: Prof. Dr. H. Böhme

Meiner Mutter

in Dankbarkeit gewidmet

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. K. D i m r o t h,

sage ich aufrichtigen Dank für seine
mir stets erwiesene Förderung und
Unterstützung bei der Anfertigung
dieser Arbeit.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

=====

SEITE

THEORETISCHER TEIL

Einleitung	1
<u>Teil I</u>	
1.) Synthese substituierter Phenylnitromethane	7
1.1) p-Benzoyloxyphenylnitromethan	7
1.2) 3,5-Diphenyl-4-nitrophenylnitromethan	9
2.) Pyryliumsalzkondensation mit Phenylnitromethan	12
2.1) Beschreibung der Reaktion	16
2.2) Reaktion von Triphenylpyryliumsalz mit p-Nitrophenylnitromethan	17
2.2.1) Diskussion der Ergebnisse	18
2.3) Umsetzung von Triphenylpyryliumsalz mit p-Benzoyloxyphenylnitromethan	21
2.4) Reaktion von Triphenylpyryliumsalz mit 3,5-Diphenyl-4-nitrophenylnitromethan	22
3.) Strukturbeweise der erhaltenen Verbindungen durch unabhängige Synthesen	25
3.1) 2,4,6-Triphenyl-3-(p-nitrophenyl)-nitrobenzol, 2,4,6-Triphenyl-3-(p-hydroxyphenyl)-phenol	27
3.2) 2,4,6-Triphenyl-3-(p-benzoyloxyphenyl)-nitro- benzol, 2,4,6-Triphenyl-3-(p-methoxyphenyl)- nitrobenzol und 2,4,6-Triphenyl-3-(p-hy- droxyphenyl)-phenol	29
4.) Darstellung von 2,4,6-Triphenyl-3-(3',5'-di- phenyl-4'-hydroxyphenyl)-phenol	32
5.) IR-Spektren der Phenole	34
6.) Dehydrierung des 2,4,6-Triphenyl-3-(3',5'- diphenyl-4'-hydroxyphenyl)-phenols	38
7.) Versuche zur Darstellung von 1,3,5-Tris- (3',5'-diphenyl-4'-hydroxyphenyl)-benzol	39

Teil II

8.)	Tetraarylierte Phenole aus tetraarylierten Pyryliumsalzen und Nitromethan. Eine einstufige Phenolsynthese	43
8.1)	Umsetzung von 2,4,6-Triphenyl-3-(p-methoxy- phenyl)-pyryliumfluoborat und Nitromethan in Gegenwart molarer Mengen Triäthylamin	43
8.2)	2,3,4,6-Tetraphenylpyrylium-fluoborat und Nitromethan in Gegenwart von Triäthylamin	49
8.3)	Reaktionsmechanismus	50
8.4)	Reaktion von 2-(p-Methoxyphenyl)-3,4,6-tri- phenylpyryliumfluoborat mit Nitromethan in Gegenwart von Triäthylamin	54
9.)	Reaktion von 2,4,6-Triphenylpyryliumsalz und Nitromethan in Gegenwart von 1 Mol Base	60
	Zusammenfassung	61

EXPERIMENTELLER TEIL

		63
1.)	3,5-Diphenyl-4-nitrobenzoesäurechlorid	63
2.)	3,5-Diphenyl-4-nitrobenzylalkohol	64
3.)	3,5-Diphenyl-4-nitrobenzylbromid	65
4.)	Bis-3,5-diphenyl-4-nitrobenzyl-äther	66
5.)	3,5-Diphenyl-4-nitrophenylnitromethan	66
6.)	p-Benzoyloxybenzylbromid	67
7.)	p-Benzoyloxyphenylnitromethan	67
8a.)	2,4,6-Triphenyl-3-(p-nitrophenyl)-nitro- benzol (Butylat-Verfahren)	68
8b.)	2,4,6-Triphenyl-3-(p-nitrophenyl)-nitro- phenol	69
8c.)	2,4,6-Triphenyl-3-(p-nitrophenyl)-nitro- benzol (Triäthylamin-Verfahren)	70
9a.)	2,4,6-Triphenyl-3-(p-nitrophenyl)-phenol (Butylat-Verfahren)	70

1b.) 2,4,6-Triphenyl-3-(p-nitrophenyl)-phenol (Diisopropyläthylamin/o-Dichlorbenzol- Verfahren)	71
9c.) 2,4,6-Triphenyl-3-(p-nitrophenyl)-phenol (Diisopropyläthylamin/Toluol/o-Dichlor- benzol-Verfahren)	72
10.) Vergleichssubstanz 2,4,6-Triphenyl-3-(p- nitrophenyl)-nitrobenzol	72
11.) 2,4,6-Triphenyl-3-(p-hydroxyphenyl)-phenol	74
12a.) 2,4,6-Triphenyl-3-(3',5'-diphenyl-4'-ni- trophenyl)-nitrobenzol	78
12b.) 2,4,6-Triphenyl-3-(3',5'-diphenyl-4'-ni- trophenyl)-nitrobenzol	79
13.) 2,4,6-Triphenyl-3-(3',5'-diphenyl-4'-ami- nophenyl)-anilin	79
14.) 2,4,6-Triphenyl-3-(3',5'-diphenyl-4'-ni- trophenyl)-phenol	80
15.) 2,4,6-Triphenyl-3-(3',5'-diphenyl-4'-ni- trophenyl)-anisol	81
16.) 2,4,6-Triphenyl-3-(3',5'-diphenyl-4'-ami- nophenyl)-anisol	81
17.) 2,4,6-Triphenyl-3-(3',5'-diphenyl-4'- acetoxyphenyl)-anisol	82
18.) 2,4,6-Triphenyl-3-(3',5'-diphenyl-4'-hy- droxyphenyl)-anisol	83
19.) 2,4,6-Triphenyl-3-(3',5'-diphenyl-4'- acetophenyl)-phenolacetat	84
20.) 2,4,6-Triphenyl-3-(3',5'-diphenyl-4'-hy- droxyphenyl)-phenol	84
21.) 2,4,6-Triphenyl-3-(p-benzoyloxyphenyl)- nitrobenzol	85
22.) 2,4,6-Triphenyl-3-(p-hydroxyphenyl)-ni- trobenzol	87
23.) 2,4,6-Triphenyl-3-(p-methoxyphenyl)-ni- trobenzol	88

	SEITE
24.) Vergleichssubstanz 2,4,6-Triphenyl-3-(p-methoxyphenyl)-nitrobenzol	88
25.) 2,4,6-Triphenyl-3-(p-benzoyloxyphenyl)-phenol	90
26.) Vergleichssubstanz 2,4,6-Triphenyl-3-(p-hydroxyphenyl)-phenol	91
27.) 3,5-Diphenyl-4-methoxyanilin-hydrochlorid	91
28.) 3,5-Diphenyl-4-methoxybenzonitril	92
29.) 3,5-Diphenyl-4-methoxyacetophenon	93
30.) 1,3,5-Tris-(p-methoxyphenyl)-benzol	94
31.) 1,3,5-Tris-(3',5'-diphenyl-4'-methoxyphenyl)-benzol	95
32.) Versuche zur Ätherspaltung des 1,3,5-Tris-(3',5'-diphenyl-4'-methoxyphenyl)-benzol	95
33.) Reaktion von 2,4,6-Triphenyl-3-(p-methoxyphenyl)-pyrylium-fluoborat mit Nitromethan in Gegenwart äquimolarer Mengen Triäthylamin	97
34.) Vergleichssubstanz 2,4,6-Triphenyl-3-(p-methoxyphenyl)-phenol	99
35.) Vergleichssubstanz 2,4,6-Triphenyl-3-(p-hydroxyphenyl)-phenol	102
36.) 2-(p-Methoxyphenyl)-3,5,6-triphenyl-benzochinon-(1,4)	102
37.) 2-(p-Acetoxyphenyl)-3,5,6-triphenyl-phenolacetat	103
38.) 2-(p-Hydroxyphenyl)-3,5,6-triphenyl-phenol	104
39.) Reaktion von 2,3,4,6-Tetraphenyl-pyrylium-fluoborat mit Nitromethan in Gegenwart äquimolarer Mengen Triäthylamin	105
40.) 2,3,5,6-Tetraphenyl-benzochinon-(1,4)	106
41.) 2-(p-Methoxyphenyl)-3,4,6-triphenyl-pyrylium-fluoborat	107

	SEITE
42.) 2-(p-Methoxyphenyl)-3,4,6-triphenyl-nitrobenzol	108
43.) Reaktion von 2-(p-Methoxyphenyl)-3,4,6-triphenyl-pyryliumfluoborat mit Nitromethan in Gegenwart äquimolarer Mengen Triäthylamin	108
44.) Umsetzung von 2,4,6-Triphenyl-pyryliumfluoborat mit Nitromethan in Gegenwart äquimolarer Mengen Base	110
Literaturverzeichnis	112

Hinweis:

In dieser Arbeit sind Formeln durchlaufend mit arabischen Zahlen bezeichnet.

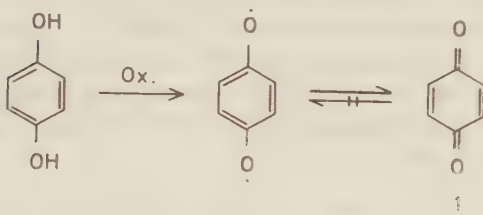
Hochgestellte arabische Ziffern verweisen auf die Angaben des Literaturverzeichnisses am Ende der Arbeit.

In den Formelbildern wird ein Phenylkern mit $\emptyset$ abgekürzt.

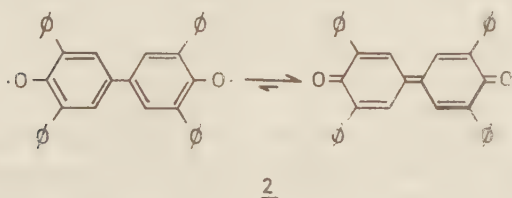
THEORETISCHER TEIL

Einleitung

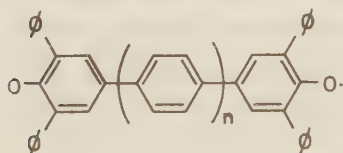
Verbindungen mit gerader Gesamtelektronenzahl sind in der Regel diamagnetisch. So liegt z.B. das Oxydationsprodukt des Hydrochinons, das p-Benzochinon, nur in der chinoiden Form 1 vor.



Dagegen konnte mit Hilfe der ESR-Methode im Tetraphenyl-diphenochinon (2)¹⁾ ein geringer Radikalgehalt (Paramagnetismus) nachgewiesen werden.

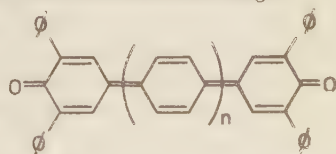


Bei den Verbindungen der phenylogenen Reihe von 2, dem Terphenyl-derivat (3) und Quaterphenyl-derivat (4), wies ebenfalls DIMROTH^{1) 2)} ESR-spektroskopisch nach, daß hier ein beträchtlicher Anteil in der paramagnetischen Form vorliegt.



3 : n=1

4 : n=2



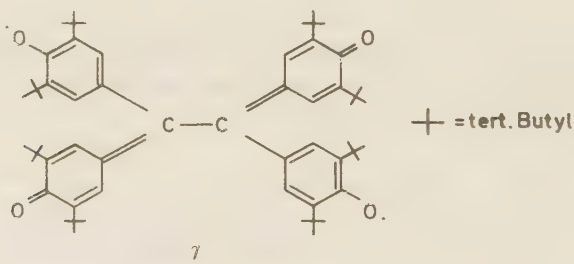
5 : n=1

6 : n=2

Das Einschleiben der aromatischen Ringe erschwert gegenüber 2 und 1 den Valenzausgleich zum chinoiden System 5 und 6: der paramagnetische Anteil der Verbindung gewinnt gegenüber dem diamagnetischen Singulett-Zustand an Bedeutung²⁾.

Diese Bis-Phenoxy-Radikale (3) und (4) sind mit C-Radikalen vom Typ des TSCHITSCHIBABINSchen Kohlenwasserstoffs vergleichbar¹⁾. In solchen C-Bisradikalen sind die beiden ungepaarten Elektronen so weit getrennt, daß nur noch eine schwache Wechselwirkung besteht und die Spins sich unabhängig im Magnetfeld einstellen³⁾ (zwei unabhängige Molekül-(Radikal)-Hälften, atrophe Biradikale⁴⁾).

Von diesen Biradikalen sind Verbindungen mit einem echten Triplett-Zustand, der energetisch unter dem Singulett-Zustand liegt, zu unterscheiden³⁾⁴⁾. Für das Bisgalvinoxyl⁵⁾ (7) wurde eindeutig nachgewiesen, daß es sich um eine solche Triplett-Spezies handelt.



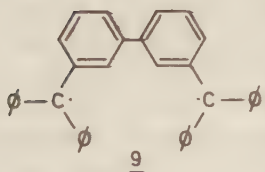
Mit Hilfe der Bestimmung des g -Faktors⁶⁾ (bei Biradikalen ist g ca 2, bei Triplett-Zuständen ist g ca 4) kann man den Triplett-Zustand eines Radikals (mit einem höherliegenden Singulett-Zustand) von einem Biradikal (Triplett-Singulett-Entartung) unterscheiden: Triplett-Zustände treten im ESR-Spektrum bei "halbem Magnetfeld" auf⁶⁺⁾.

⁶⁾ Ist eine für ein Radikal spezifische Stoffkonstante

⁶⁺⁾ $\Delta m_s = \pm 2$ und $\Delta m_s = \pm 1$ Übergänge vgl. ³⁾⁵⁾;

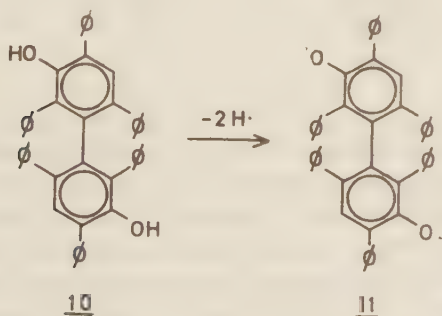
m_s ist die magnetische Spinquantenzahl.

Bei dem meta-Analogon zum TSCHITSCHIBABINschen Kohlenwasserstoff (8),



dem SCHLENKschen Kohlenwasserstoff (9), ist wegen der Unmöglichkeit einer meta-quinoiden Struktur intramolekularer Valenzausgleich der ungepaarten Elektronen zum diamagnetischen Singulett-Zustand ausgeschlossen. Hier wird auch Paramagnetismus gefunden⁴⁾.

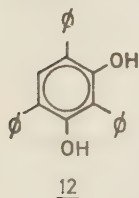
Ein dem SCHLENKschen Kohlenwasserstoff analoges Bis-Phenoxy-Radikal, in dem außerdem wegen starker Verdrillung der Radikalzentren gegeneinander der Valenzausgleich der ungepaarten Elektronen verhindert wird⁺⁾ , wurde von K.H.BLÖCHER⁶⁾ synthetisiert. Aus dem Diphenol (10) konnte durch Dehydrierung mit PbO₂ in Benzol 11 hergestellt werden.



⁺⁾ vgl. atrophe Biradikale⁴⁾.

Dem nicht in Substanz isolierten Dehydrierungsprodukt schreibt BLÖCHER Biradikal-Charakter zu.

Ein ähnliches Bis-Oxy-Radikal sollte auch aus 2,4,6-Triphenyl-resorcin (12) zu erhalten sein. K.SCHLÖMER⁷⁾ synthetisierte diese Verbindung, woraus nach dessen Angaben durch



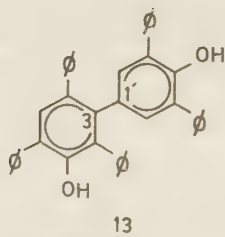
Oxydation ein intensiv grün gefärbtes Produkt entsteht. Ein möglicher Biradikal-Charakter des Oxydationsproduktes wird diskutiert.

H.PERST⁸⁾ wies nach, daß die grüne Farbe nicht von einem Oxydationsprodukt von 12 herrührt.

Nach ESR-Messungen von PERST kann sauber dargestelltes 12 wohl zum Radikal (schwach gelb gefärbt in benzolischer Lösung) oxydiert werden.

wegen der extremen Instabilität der entstandenen Verbindung ist aber eine Entscheidung, ob ein echtes Biradikal vorliegt, unter den Bedingungen der angewandten Meßmethode unmöglich.

Die Zielsetzung dieser Arbeit bestand darin, ein zu 12 phenyloges Resorcinderivat (13) zu synthetisieren. Aus 2,4,6-Triphenyl-3-(3',5'-diphenyl-4'-hydroxyphenyl)-phenol (13)



das Bis-Phenoxy-Radikal herzustellen, schien aus mehreren Gründen besonders interessant:

- 1.) wegen der starken Verdrillung des Moleküls um die C_3-C_1 -Achse - die Ebenen der beiden diese C-Atome enthaltenden Ringe stehen fast senkrecht aufeinander - sollte wie in 11 kein Valenzausgleich der beiden Radikalzentren erfolgen. Weiterhin war zu erwarten, daß
- 2.) dieser Valenzausgleich wegen der meta-Verknüpfung ebenfalls unterbleiben werde und

3.) das Molekül ein fast unabhängiges Tetraphenyl- neben einem Triphenylphenolsystem darstellen sollte:

Aus Messungen am 2,4,6-Triphenylphenol und 2,3,4,6-Tetra-phenylphenol ist bekannt, daß sich die Redoxpotentiale⁹⁾ dieser beiden Phenole um 17 mVolt unterscheiden.

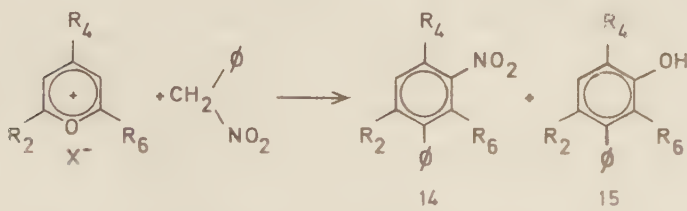
2,4,6-Triphenylphenol: $E_{1/2} = +211 \text{ mVolt}$

2,3,4,6-Tetra-phenylphenol: $E_{1/2} = +238 \text{ mVolt}$

Durch anodische Oxydation sollte es also prinzipiell möglich sein, das Diphenol stufenweise über das Monoradikal in das Biradikal zu überführen. Für die Interpretation der ESR-Spektren sollte das von nicht unerheblicher Bedeutung sein.

Wie läßt sich nun eine solche Verbindung 13 in einwandfreier Weise aufbauen?

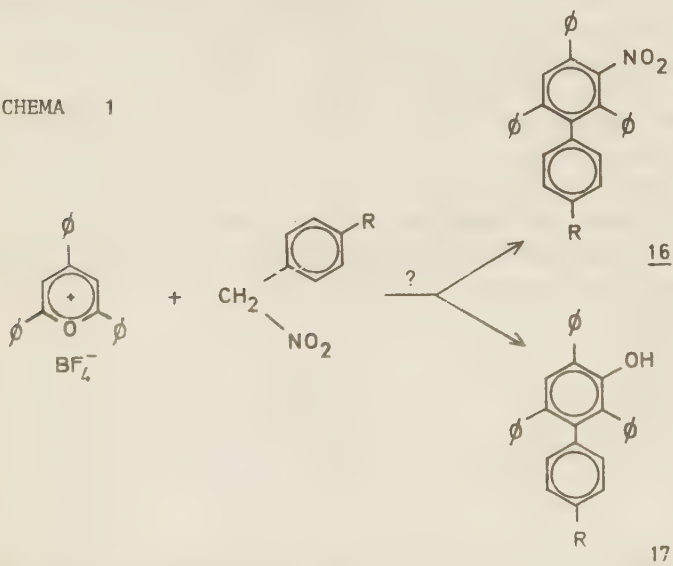
Bei der Reaktion von 2,4,6-Triarylpyryliumsalzen mit Phenylnitromethan erhielten K.DIMROTH und H.WACHE^{10) 11)} 2,3,4,6-Tetraaryl-nitrobenzole (14) und die entsprechenden tetraarylsubstituierten Phenole (15).



Um ein 2,4,6-Triphenyl-3-(phenylsubstituiertes)-phenol wie 13 aufzubauen, habe ich deshalb in Modellreaktionen versucht, 2,4,6-Triphenylpyrylium-salz mit geeignet para-substituierten Phenylnitromethanen umzusetzen. Dabei sollten geeignete Substituenten solche Gruppen sein, die sich eindeutig und in brauchbaren Ausbeuten in die phenolische OH -Gruppe überführen lassen. Hierfür kommen neben der Nitro-, die Benzoat- oder andere Phenolester-Gruppen und die Methoxy-Gruppe in Frage. Auf die letzte, die Methoxy-Gruppe, habe ich deshalb verzichtet, weil Phenylnitromethane mit +M-Effekt nach der

Silbernitrir-Methode aus den Benzylbromiden nach N.KORNBLOM¹²⁾ nur in sehr schlechten Ausbeuten zugänglich sind. Da die von DIMROTH und WACHE beschriebene Reaktion nur in Gegenwart von starken Basen abläuft, war die Hydroxy-Gruppe als Substituent selbst ungeeignet. Falls es also mit Hilfe der Kondensation mit substituierten Phenylnitromethanen möglich war, den an C₃ stehenden Phenylkern in eindeutiger Weise zu substituieren, sollte diese Reaktion geeignet sein, das gewünschte Ziel zu erreichen.

SCHEMA 1



Aus präparativen Gründen war es weiterhin wünschenswert, möglichst nicht Nitroverbindung (16) und Phenol (17) nebeneinander zu erhalten, sondern geeignete Bedingungen zu finden, unter denen die Reaktion möglichst nur entweder Nitroprodukt oder Phenol liefert.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit habe ich mich zunächst mit der Synthese geeignet substituierter Phenylnitromethane befaßt und versucht, die beim Einsatz in die Pyryliumsalzkondensation entstandenen Stoffe in ihrer Konstitution zu sichern.

Im zweiten Teil der Arbeit werden einige neue Aspekte der Nitromethankondensation gebracht, bei der unter geeigneter

Reaktionsführung neben Nitrobenzolen durch Umlagerung auch direkt Phenole entstehen.

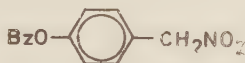
Teil I

1.) Synthese substituierter Phenylnitromethane

Wie bereits erwähnt, sollten nur solche primäre, *para*-substituierte Phenylnitromethane in die Pyryliumsalzkondensation eingesetzt werden, in denen der *para*-Substituent leicht gegen die phenolische Hydroxylgruppe ausgetauscht werden kann. Hierfür wurden *p*-Nitrophenylnitromethan (18) und *p*-Benzoyloxyphenylnitromethan (19) ausgewählt.



18

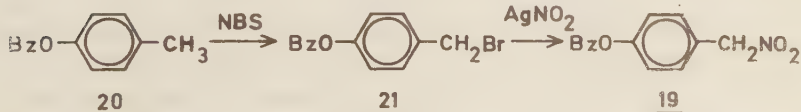


19

Das bereits bekannte *p*-Nitrophenylnitromethan wurde nach einem von N.KORNBLUM^{12b)} angegebenen Verfahren aus *p*-Nitrobenzylbromid und Silbernitrit hergestellt.

1.1) p-Benzoyloxyphenylnitromethan

Um zu *p*-Benzoyloxyphenylnitromethan (19) zu gelangen, geht man am besten von dem von I.H.BARNES¹³⁾ beschriebenen *p*-Benzoyloxybenzylbromid (21) aus, das leicht durch Bromierung mit NBS in CCl_4 aus *p*-Tolylbenzoat (20) zu erhalten ist. Die Überführung des Benzylbromids in das Phenylnitromethan gelingt mit $AgNO_2$ in Äther (31 %).



Verbrennungsanalyse, IR-, NMR- und Massenspektrum bestätigen die Struktur.

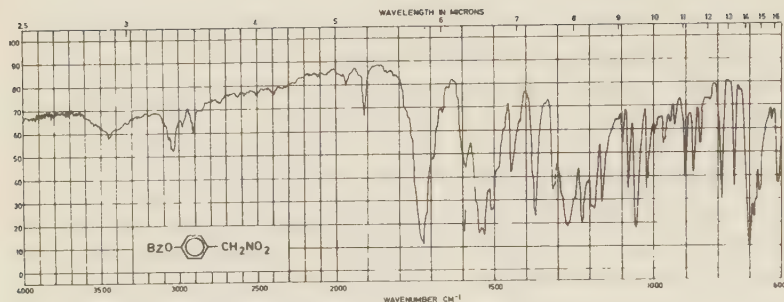


Abb.1 IR-Spektrum von p-Benzoyloxyphenylnitromethan (19) (KBr).

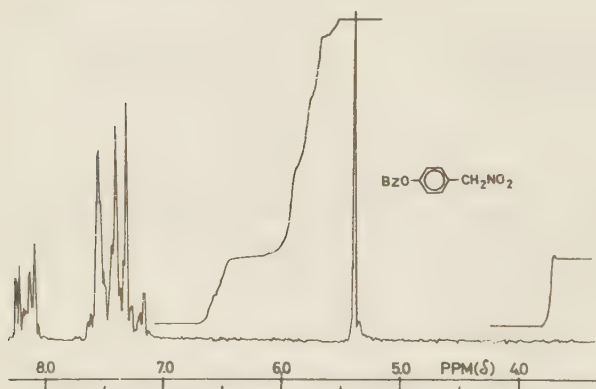
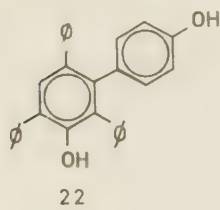


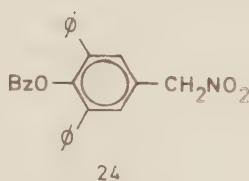
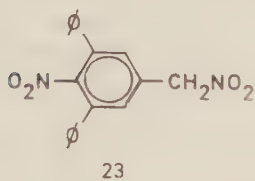
Abb.2 NMR-Spektrum von (19) (C DCl₃)

Wie noch beschrieben wird, eigneten sich die Phenylnitromethane (18) und (19), um eine dem Diphenol (13) analoge Modellverbindung 22 zu synthetisieren.



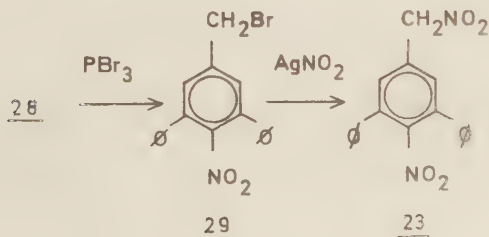
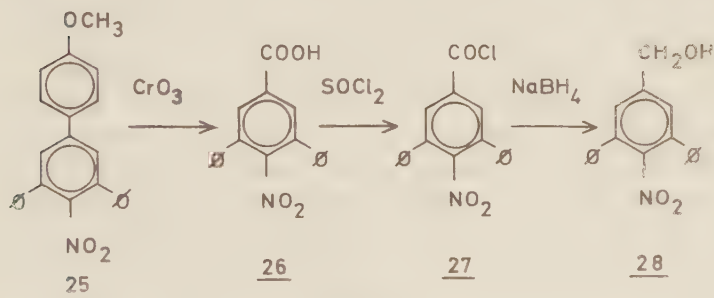
Um aber zu dem geplanten Diphenol (13) und daraus zu dem Diradikal zu gelangen, mußten noch in o- und o'-Stellung zur OH-Gruppe im peripheren Phenylkern in 22 Phenylgruppen eingeführt werden.

Als dafür geeignete Phenylnitromethane boten sich 3,5-Diphenyl-4-nitrophenyl-nitromethan (23) und 3,5-Diphenyl-4-benzoyloxyphenylnitromethan (24) an, nach deren Synthese gesucht werden mußte.



1.2) 3,5-Diphenyl-4-nitrophenyl-nitromethan

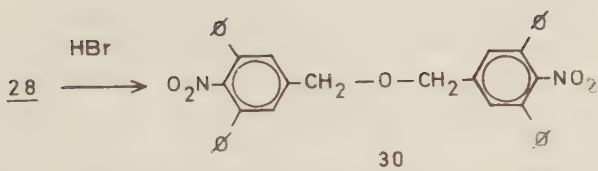
Der Herstellung von 3,5-Diphenyl-4-nitrophenyl-nitromethan (23) wurde folgender Synthesepfad zugrunde gelegt¹⁴⁾.



K.VOGEL¹⁵⁾ konnte die Struktur der durch oxydativen Abbau mit Chromsäure aus 2,6-Diphenyl-4-(p-methoxyphenyl)-nitrobenzol (25) entstehenden Carbonsäure (26) sichern. Aus 26 dieses substituierte Phenylnitromethan darzustellen, schien der am einfachsten durchführbare Syntheseweg. Denn nach N.KORNBLUM¹²⁾ sind Phenylnitromethane mit Substituenten mit -M-Effekt in p-Stellung gut nach der Silbernitritmethode aus den entsprechenden Benzylbromiden zugänglich. Benzylbromide werden nach zwei klassischen Verfahren entweder durch Seitenkettenbromierung der Toluole oder aus den Benzylalkoholen gewonnen: Den Weg über den Benzylalkohol beabsichtigte ich einzuschlagen. Das Problem, aus 26 zu 28 zu gelangen, bestand darin, die Carboxyl-Gruppe in Gegenwart der Nitrogruppe selektiv zu reduzieren. Als Reduktionsmittel für derartige Operationen kommen nur komplexe Metallhydride, speziell Alkalimetallborhydride, in Frage¹⁶⁾. Sowohl Natriumtrimethoxyborhydrid¹⁷⁾ als auch Natriumborhydrid¹⁸⁾ wurden z.B. erfolgreich bei der Reduktion von Dinitrodiphenylsäurederivaten zu den entsprechenden Alkoholen angewandt. Da Natriumborhydrid angenehmer als Natriumtrimethoxyborhydrid zu handhaben ist, versuchte ich das Experiment mit ersterem durchzuführen. Natriumborhydrid stellt aber ein relativ schwaches Reagenz zur Reduktion von Carbonyl-Gruppen dar. Zur Erhöhung der Carbonylaktivität wurde deshalb die Carbonsäure mit Thionylchlorid nach D.VORLÄNDER¹⁹⁾ in das Säurechlorid (27) überführt. Dieses ließ sich dann mit Natriumborhydrid in wasserfreiem Dioxan zum Nitrobenzylalkohol (28) reduzieren (93 % d.Th.).

Es gelang mir, mit überschüssigem Phosphortribromid 3,5-Diphenyl-4-nitrobenzylbromid (29) aus dem Alkohol herzustellen (96 % d.Th.).

Löst man dagegen den Benzylalkohol in Benzol und leitet bis zur Sättigung trockenes HBr-Gas ein, erhält man anstelle des Bromids (29) den Bis-3,5-diphenyl-4-nitrobenzyläther (30) in 16%iger Ausbeute.



Verbrennungsanalyse und das IR-Spektrum (Abb.3) bestätigen die Struktur der Verbindung.

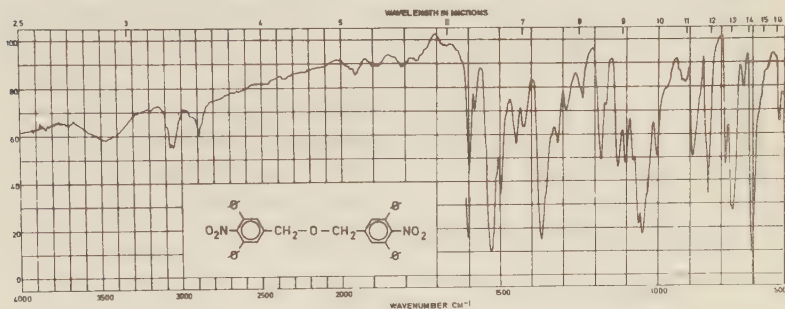


Abb.3 IR-Spektrum von Bis-3,5-diphenyl-4-nitrobenzyläther (30) (KBr).

Mit AgNO_2 in Äther bei Zimmertemperatur liefert das Benzylbromid (29) in guter Ausbeute (77 %) das gewünschte 3,5-Diphenyl-4-nitrophenylnitromethan (23). Alle physikalischen Daten - Analyse, IR- (vgl. Abb.4), NMR- (vgl. Abb.5) und Massenspektrum - sprechen für die angegebene Struktur.

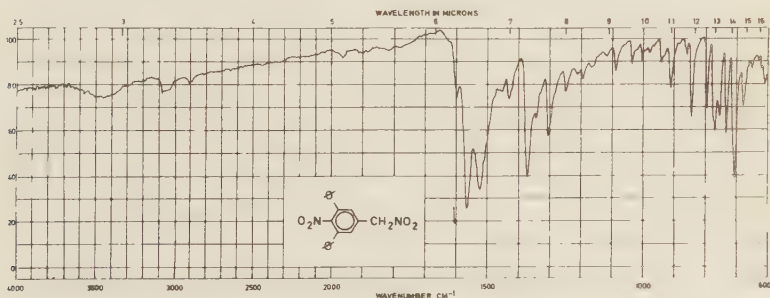


Abb.4 IR-Spektrum von 3,5-Diphenyl-4-nitrophenylnitromethan (23) (KBr).

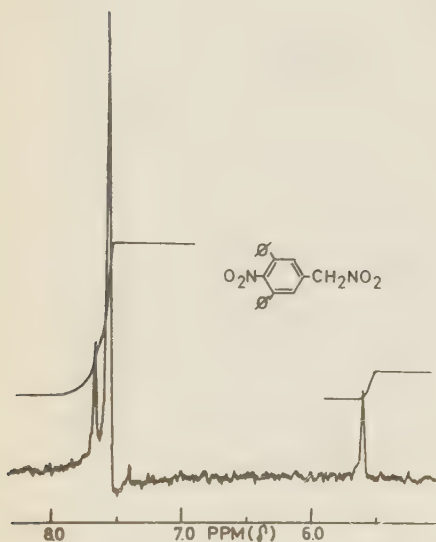


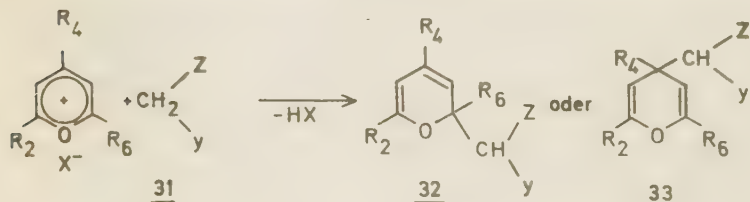
Abb.5

NMR-Spektrum von
3,5-Diphenyl-4-nitro-
phenylnitromethan (23)
(CDCl₃).

Von einem Syntheseversuch von 3,5-Diphenyl-4-benzoyl-
oxyphenylnitromethan (24) wurde abgesehen.

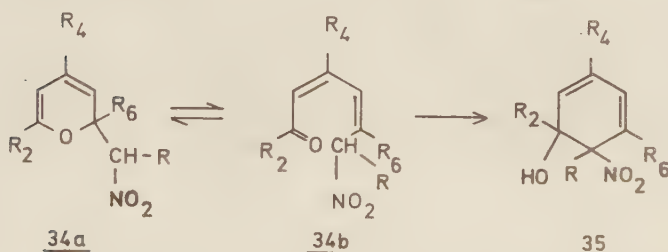
2.) Pyryliumsalz-kondensation mit Phenylnitromethan

Die bisherigen Untersuchungen an Pyryliumsalzen mit CH-
aciden Verbindungen in Gegenwart von Basen lassen den
sicheren Schluß zu, daß als Primärprodukt durch Addition des
Carbanions an C₂ oder C₄ ein 2H-oder 4H-Pyran entsteht:



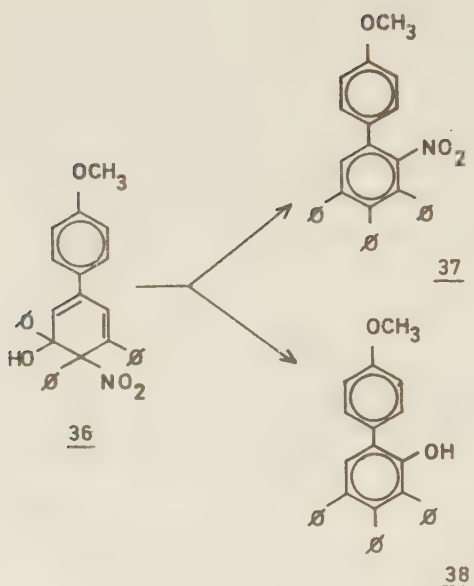
Wählt man in der methylenaktiven Komponente 31 als Substituen-

1 für Y die NO_2 -Gruppe und für Z einen Phenyl- oder substituierten Phenylrest, sind beide H-Atome genügend acidifiziert, so daß sowohl die Addition an das Pyryliumsalz zum 2H-Pyran (34a) als auch die weitere H-Abstraktion durch Basen aus dem Pyran erfolgen kann, wobei eine Addition des neuen Carbanions an die Carbonylgruppe eintritt. Man erhält ein Dihydrobenzol-derivat (35). Es ist normalerweise äußerst instabil, konnte aber in ganz wenigen Fällen isoliert werden.

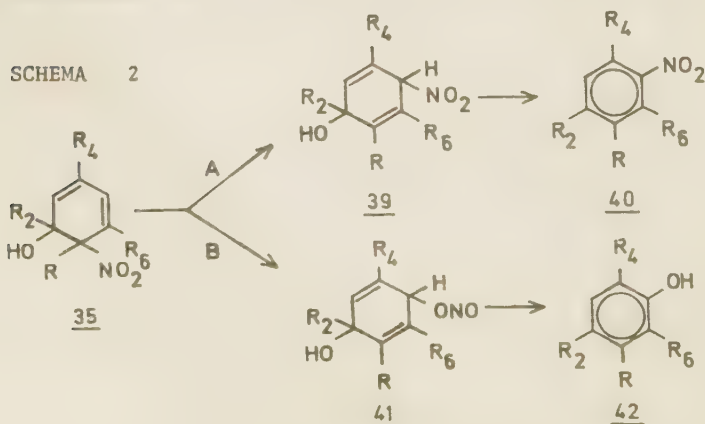


→ Benzolderivate

So konnte WACHE¹¹⁾ aus 2,6-Diphenyl-4-(p-methoxyphenyl)-pyryliumperchlorat eine 35 analoge Zwischenverbindung 36 isolieren. Aus dem Nitro-cyclohexadienol (36) entstand dann sowohl die Nitroverbindung (37) als auch das Phenol (38).

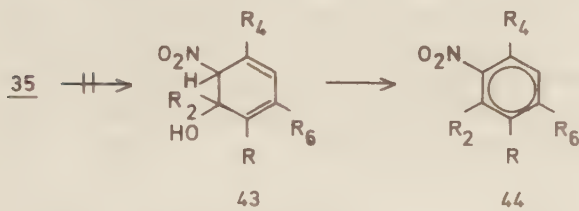


Ich nehme an, daß bei allen derartigen Umsetzungen von Pyryliumsalzen, die von WACHE und mir durchgeführt wurden, eine **35** analoge Zwischenstufe durchlaufen wird. Für die weitere Reaktionsfolge aus **35** schlug WACHE¹¹⁾ folgenden Mechanismus vor:



Das Cyclohexadien (35) stabilisiert sich zum Nitrobenzol (40) (Weg A) bzw. zum Phenol (42) (Weg B). Bei Weg A wird eine postulierte Zwischenstufe 39, bei Weg B eine solche vom Typ 41 durchlaufen. In beiden Fällen soll dabei die Nitrogruppe eine Allyl-Umlagerung erfahren und zwar entweder zur Nitroverbindung (39) oder zum Salpetrigsäureester (41), der seinerseits leicht gespalten wird.

Eine Umlagerung in die vinyloge Stelle 43, aus der das Nitrobenzol (44) entstehen sollte, ist von WACHE nicht beobachtet worden.



Bei Nitromethankondensationen²⁰⁾ mit Pyryliumsalzen sind Zwischenstufen wie 43 bekannt. Es bleibt allerdings die Frage offen, ob ein Nitroprodukt überhaupt durch eine intramolekulare Allyl-Umlagerung entstehen kann. Aus Stereomodellbetrachtungen sollte man folgern, daß eine der Claisen-Allyl-Aryläther-Umlagerung vergleichbare Reaktion eintritt, die aber nach neueren Untersuchungen²¹⁾ nach einem cyclischen Synchron-Mechanismus verläuft. Wenn dies auch hier zutrifft, dürfte bei intramolekularer Reaktion überhaupt keine C-NO₂-, sondern nur C-ONO-Verknüpfung stattfinden.

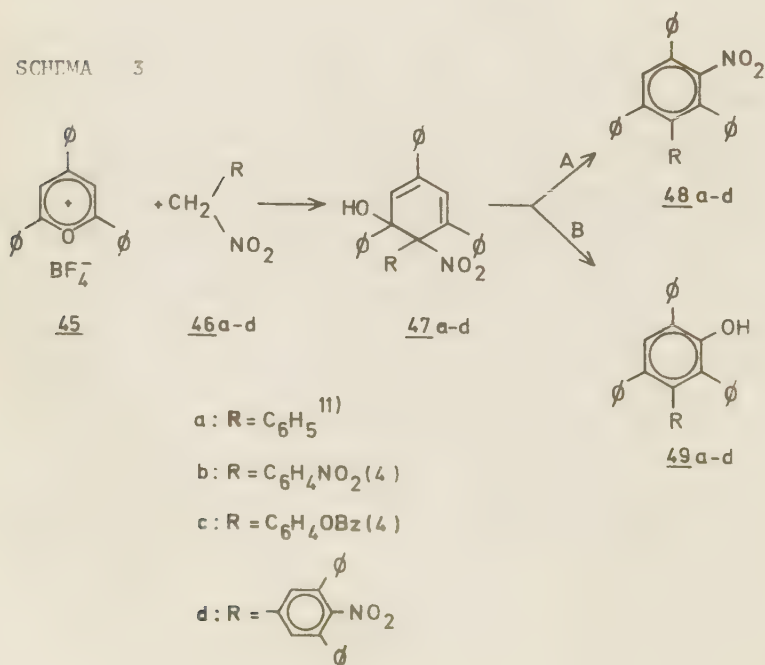
Zusatz von Harnstoff, um ein allenfalls frei werdendes NO₂⁻-Ion abzufangen, oder Zusatz von Natriumnitrit bei der Umsetzung veränderte den Reaktionsablauf nicht.

Eine befriedigende Beantwortung dieser Fragen steht also noch aus und konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht gegeben werden.

2.1) Beschreibung der Reaktion

Gibt man äquivalente Mengen 2,4,6-Triphenylpyrylium-fluoborat (45), Phenylnitromethan (46) und Base (K tert. butylat, Triäthylamin oder Diisopropyläthylamin) in einem geeigneten Lösungsmittel (tert. Butanol, Äthanol oder o-Dichlorbenzol) zusammen und kocht längere Zeit unter Rückfluß, kann man in keinem Fall ein substituiertes Pyran (32) bzw. (33) und eine dem Nitrocyclohexadienol (35) ($R_4 = C_6H_4OCH_3$ (4)) entsprechende Verbindung 47 isolieren. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen sind 32 bzw. 33 und 47 sehr reaktiv. Sie stabilisieren sich jeweils unter Bildung von aromatischen Verbindungen, wobei man entweder die substituierten Nitrobenzole (48) oder Phenole (49) oder beide gleichzeitig nebeneinander erhält.

SCHEMA 3



2.2) Reaktion von Triphenylpyryliumsalz mit p-Nitrophenylnitromethan

Zum eingehenden Studium dieser Reaktion habe ich zunächst die Umsetzung in verschiedenen Lösungsmitteln mit verschiedenen Basen untersucht, wobei man folgende Ausbeuten an Nitrobenzol (48b) und Phenol (49b) erhält. (Tab. 1)

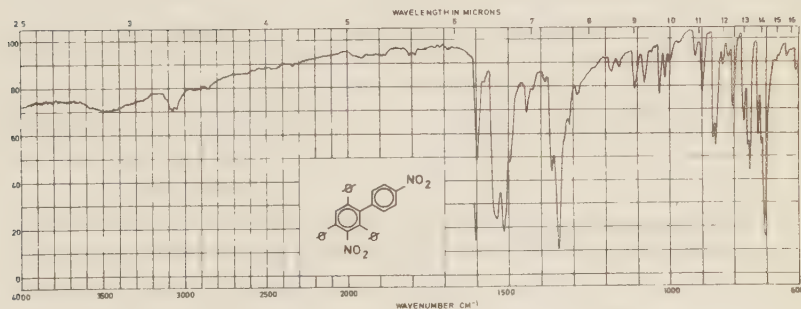
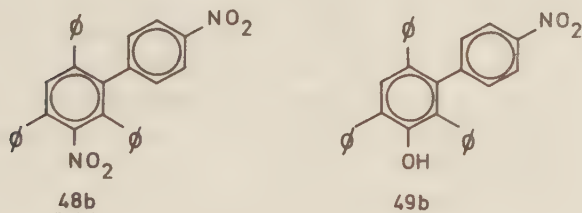


Abb. 6 IR-Spektrum von 2,4,6-Triphenyl-3-(p-nitrophenyl)-nitrobenzol (48b) (KBr).

Das IR-Spektrum von 48 b zeigt bei 1533 cm^{-1} und 1362 cm^{-1} die asymmetrische bzw. symmetrische N=O-Streckschwingung der Nitrogruppe am Zentralkern. Die N=O-Schwingung der am peripheren Phenylkern stehenden Nitrogruppe liegt bei 1511 (anti) bzw. 1342 cm^{-1} (syn).

Tabelle 1

Ausbeute (% d.Th.)		Lsgs- mittel	Base	Bemerk.	Vers. Nr.
48b	49b				
63	0,3	tert. Butanol	K tert. butylat	4,25h RF ⁺⁺) wenig Lsgs- mittel	8b
44	11	tert. Butanol	K tert. butylat	30min RF viel Lsgs- mittel	8a
*)	32	tert. Butanol	K tert. butylat	20h RF/N ₂	9a
2	30	o-Dichlor- benzol	Diisopro- pyläthyl- amin	20h 110° (nitrose Gase)	9b
-	37	o-Dichlor- benzol/ Toluol(1:9)	Diisopro- pyläthyl- amin	8h RF (nitrose Gase)	9c
34	-	Äthanol	Triäthyl- amin	30min RF	8c

+) Spuren von 48b

++) RF entspricht Rückflußtemperatur

2.2.1) Diskussion der Ergebnisse

Mit dem polaren Lösungsmittel Äthanol und Triäthylamin als Base entsteht nur die Nitroverbindung (48b), mit dem weniger polaren Lösungsmittelgemisch o-Dichlorbenzol/Toluol und Diisopropyläthylamin nur Phenol (49b). In o-Dichlorbenzol und Diisopropyläthylamin erhält man fast nur Phenol neben wenig Nitrobenzol. Wie sind aber nun die unterschiedlichen Ausbeuten an 48b und 49b in tert. Butanol mit K tert butylat als Base zu verstehen? Zur Erklärung der experimentellen Ergebnisse muß man annehmen, daß die Aktivierungsenergie zur Bildung der aus der Zwischenverbindung 47 hervorgehenden Endprodukte für das Nitrobenzol (48b) kleiner ist als für das Phenol (49b). Das Nitroprodukt bildet sich also

relativ schnell.

Dagegen entsteht das Phenol in brauchbaren Ausbeuten nur nach sehr viel längerem Erhitzen auf etwa 80° . Wie noch gezeigt werden wird, erhält man die Phenole (49c) und (49d) überhaupt nur noch beim Erhitzen der Reaktionspartner in o-Dichlorbenzol auf 140° . Daraus kann man schließen, daß die Folgereaktionen, die aus der postulierten Zwischenverbindung 47 zur Nitroverbindung führen, nach einem ionischen, jedoch diejenigen, die zum Phenol führen, nach einem radikalischen Mechanismus ablaufen.

Falls das Postulat zutreffend ist, sollte man also in einem polaren Lösungsmittel Nitrobenzol, in einem unpolaren Lösungsmittel und bei höherer Temperatur Phenol erhalten. Dies trifft in der Tat im Fall Äthanol bzw. o-Dichlorbenzol/Toluol (1:9) zu. In tert.-Butanol, das in seiner Polarität zwischen beiden Lösungsmitteln steht^{*)}, sollte man ein konstantes Produktverhältnis an Nitrobenzol/Phenol erwarten; die Gesamtausbeute sollte lediglich eine Funktion der Reaktionsdauer sein. Dies wird jedoch nicht gefunden. Der Grund dafür kann nicht in der Kinetik der Reaktion, sondern nur in der thermodynamischen Stabilität der Endprodukte zu suchen sein. Dieses kann experimentell sehr leicht geprüft werden:

Kocht man jeweils sauberes Nitrobenzol (48b) und Phenol (49b) in 1 m K tert.butylat und untersucht die Dünnschichtchromatogramme der rot-braun gefärbten Reaktionslösungen, so zeigt sich im Falle des Phenols nur ein einziger Fleck⁺⁺⁾; der RF-Wert ist identisch mit dem von unbehandelten Phenol. Präparativ kann das Phenol quantitativ zurückisoliert werden. Das Nitrobenzol dagegen wird in mehrere neue Verbindungen umgewandelt. Neben nicht umgesetztem Ausgangsprodukt

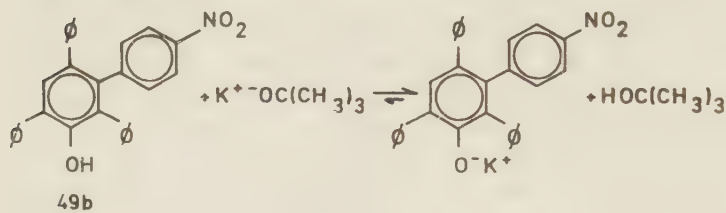
*) vgl. E_T -Werte²²⁾

++) DC-Platte vorher mit Eisessig besprüht und reaktiviert.

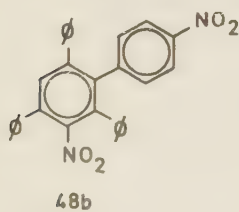
erkennt man vier neue Substanzen. Die Identifizierung dieser Stoffe gelang nicht.

Wie ist nun die unterschiedliche Stabilität des Nitroproduktes und des Phenoles zu erklären?

Das Phenol bildet mit der Base das Phenolat, das gegen



weitere Baseneinwirkung völlig stabil ist. Anders verhält sich jedoch die Nitroverbindung:



Als Dinitrobenzol-derivat besitzt sie relativ starke Elektronenakzeptoreigenschaften und bildet mit der Base, dem Elektronendonator, entweder einen n- π intermolekularen charge-transfer-Komplex²³⁾ oder einen σ -Komplex aus.

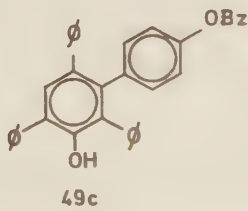
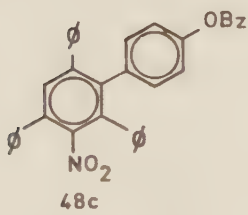
Man bezeichnet diese σ -Komplexe als MEISENHEIMER-Komplexe^{24) 23)}. Über eine solche instabile²⁴⁾ Zwischenstufe wird die Molekel weitergespalten, so daß nach langer Erhitzungsdauer die Verbindung zersetzt wird. Da die Phenylnitromethankondensation relativ langsam verläuft, liegt trotz äquimolaren Einsatzes von CH-acider Verbindung, Pyryliumsalz und Base, praktisch während der ganzen Reaktionszeit Basenüberschuß vor⁺⁾ . Da außerdem die Dinitroverbindung (48b) rascher als das Nitrophenol (49b) gebildet wird⁺⁾ ,

⁺⁾ An Hand von DC-Untersuchungen kann man feststellen,

entsteht viel Nitroprodukt auf Kosten der Ausbeute an Phenol. Sorgt man jedoch dafür, daß einmal entstandenes Nitrobenzol dem zerstörenden basischen Milieu entzogen wird, ist es auch in guter Ausbeute isolierbar. Dies ist am einfachsten dadurch zu erreichen, daß man sehr wenig Lösungsmittel bei der Reaktion verwendet - das Produkt fällt dann schon nach kurzer Zeit aus - oder noch besser, wenn man unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen nach kurzer Erhitzungsdauer einige Impfkristalle zusetzt (Vers.Nr. 8b).

2.3) Umsetzung von Triphenylpyryliumsalz mit p-Benzoyloxyphenylnitromethan

Die Reaktion wurde in den in Tabelle 2 angegebenen Lösungsmitteln in Gegenwart der aufgeführten Basen untersucht. Hierbei wurden folgende Ausbeuten an Nitrobenzol-derivat (48c) und Phenol (49c) erhalten:



daß während der ganzen Reaktion (4 h verfolgt) intaktes Ausgangsmaterial, sowohl Pyryliumsalz als auch Nitrophenylnitromethan vorhanden sind. 48b ist früher zu erkennen als 49b vgl. ⁺⁺) S.19

Tabelle 2

Ausbeute (% d.Th.)		Lsgs- mittel	Base	Bemerk.	Vers. Nr.
<u>48c</u>	<u>49c</u>				
38	-	tert. Butanol	K tert. butylat	1,5h RF ⁺⁾	21a
17	-	Äthanol	Diisopro- pyläthyl- amin	45min RF	21b
-	27	o-Dichlor- benzol	Diisopro- pyläthyl- amin	16h 140 ^o (nitrose Gase)	25

^{+) RF bedeutet Rückflußtemperatur}

Man gewinnt in Äthanol mit Diisopropyläthylamin analog der Reaktion mit p-Nitrophenylnitromethan und Triäthylamin als Base nur Nitroprodukt (s.S.19). Aber auch die Umsetzung in tert.Butanol/Butylat liefert nur das Nitrobenzol-derivat (48c). In diesem Lösungsmittel ist auch nach mehrstündigem Kochen keine Phenolbildung nachzuweisen. Erst die Umsetzung in o-Dichlorbenzol bei 140° führt zum Phenol.

2.4) Reaktion von Triphenylpyryliumsalz mit 3,5-Diphenyl-4-nitrophenylnitromethan

Wie bei der Kondensation mit Benzoyloxyphenylnitromethan isoliert man in Butanol/Butylat nur das Nitrobenzol-derivat (48d); das Phenol (49d) ist auch dünnschichtchromatographisch nicht nachzuweisen. In tert.Amylalkohol (KP.: 102°) erhält man mit K tert.amylat ebenfalls nur die Nitroverbindung, auch in Triäthylcarbinol (KP.: 142°)/K-triäthylcarbinolat entsteht das Phenol nicht. In Dimethylformamid und Hexamethylphosphorsäuretriamid mit Diisopropyläthylamin als Base war das Phenol in der Reaktionslösung neben sehr vielen anderen Produkten dünnschichtchromatographisch nachzuweisen. Zur Herstellung des Phenols erwies sich o-Dichlorbenzol wiederum

als das geeignetste Lösungsmittel, falls man in max. 5 mMol Ansätzen arbeitet und nach Zusammengeben der Partner das Reaktionsgefäß in ein bereits 140° heißes Ölbad gibt und bei dieser Temperatur zu Ende reagieren läßt. Größere Ansätze und langsames Aufheizen führen zu sehr mäßigen Ausbeuten. Bei richtiger Reaktionsführung bei 140° war jeweils nach ca 3-5 min Umsetzungsdauer intensive Entwicklung nitroser Gase zu bemerken.

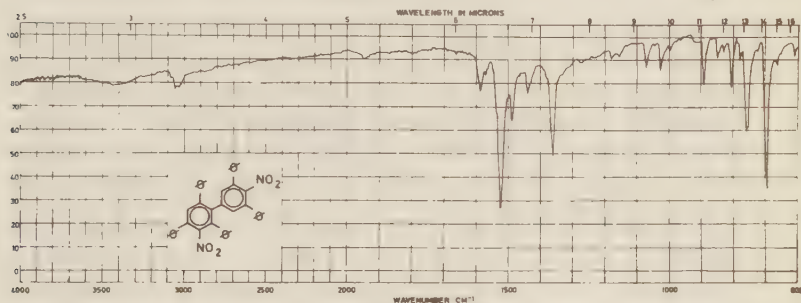


Abb.7 IR-Spektrum von 2,4,6-Triphenyl-1,3-bis(4'-nitrophenyl)-nitrobenzol (48d) (KBr)

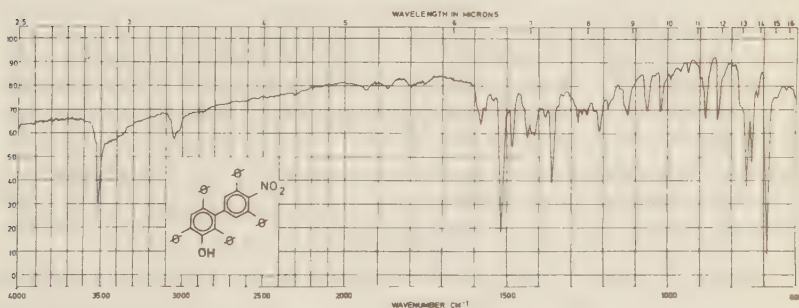


Abb.8 IR-Spektrum von 2,4,6-Triphenyl-3-(3',5'-diphenyl-4'-nitrophenyl)-phenol (49d) (KBr)

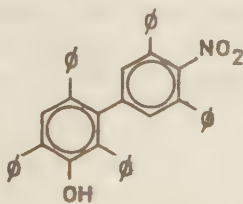
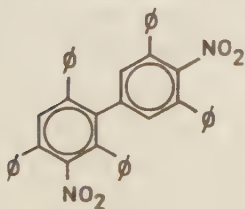


Tabelle 3

Ausbeute (% d.Th.)		Lsgs- mittel	Base	Bemerk.	Vers. Nr.
<u>48d</u>	<u>49d</u>				
64	-	tert. Butanol	K tert. butylat	30min RF	12a
54	-	tert. Amylalkohol	K tert. amylat	7h RF/N ₂	12b
-	40	o-Di- chlorben- zol	Diisopro- pyläthyl- amin	20h 140°	14

Im Gegensatz zum 2,4,6-Triphenyl-3-(p-nitrophenyl)-nitrobenzol (48b) ist das 2,4,6-Triphenyl-3-(3',5'-diphenyl-4'-nitrophenyl)-nitrobenzol (48d) aus sterischen Gründen gegen Baseneinwirkung (tert. Butylat) völlig stabil. Es bildet, offenbar wegen der schützenden o-Phenylreste, im Gegensatz zu 48b keine Meisenheimer-Komplexe (s.S.20).

Die Strukturen der in den Tabellen 1 - 3 aufgeführten Verbindungen wurden durch Verbrennungsanalysen, IR- und Massenspektren und bis auf 48d und 49d durch unabhängige Synthesen, über die im folgenden Abschnitt berichtet wird, gesichert.

Alle Phenole wurden durch Behandeln mit alkalischer Kalium-hexacyanoferrat(III)-Lösung oder mit PbO₂ in Benzol zu farbigen, tiefroten Radikalen oxydiert.

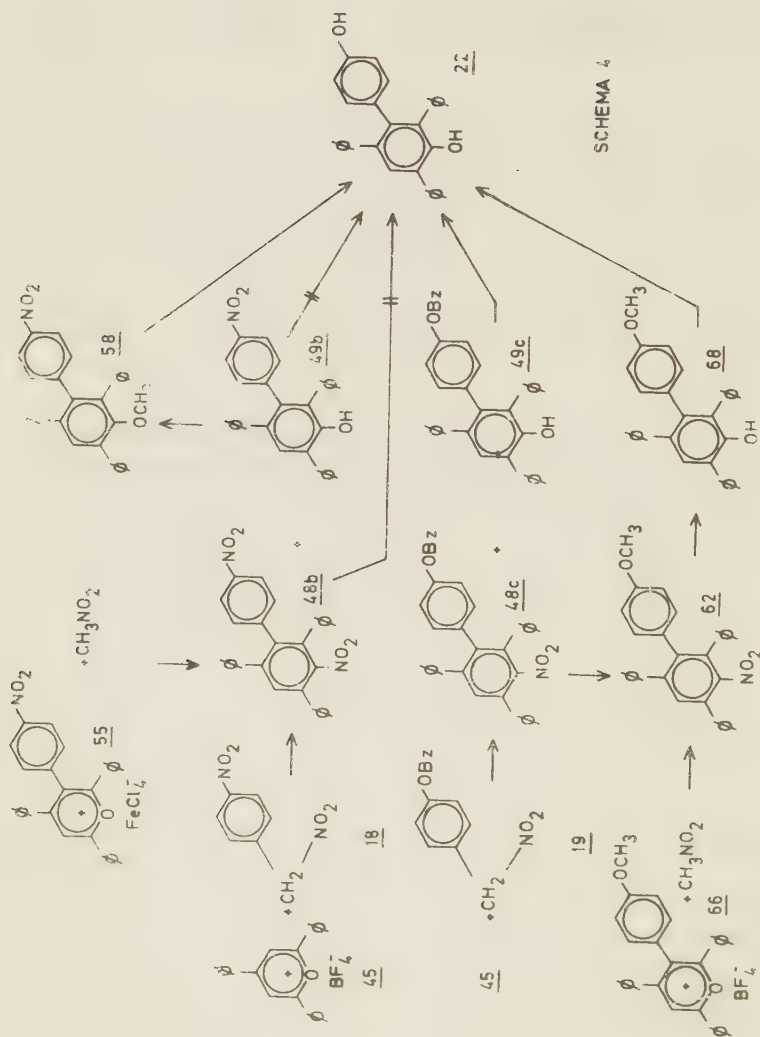
Der exakte Beweis für das Vorliegen der einzelnen Phenoxyradikale wurde durch Aufnahme der ESR-Spektren erbracht. Sie sind aber wegen der Kopplung mit den vielen Protonen so kompliziert und linienreich, daß die Analyse ihrer Hyperfeinstruktur nicht ohne einen sehr großen Aufwand, etwa durch Isotopenmarkierung, nach dem Muster des 2,4,6-Triphenylphenoxyls²⁵⁾ möglich wäre.

3.) Strukturbeweise der erhaltenen Verbindungen durch unabhängige Synthesen

Die Stellung von Substituenten an Benzolderivaten läßt sich durch Aufnahme der Protonen-Resonanz-Spektren in vielen Fällen gut belegen²⁶⁾. Hier scheiterte diese Methode wegen der vierfachen Phenylsubstitution des Zentralkerns völlig. Das in meta-Stellung zur NO₂-Gruppe in den Nitrobenzolen (48) bzw. zur OH-Gruppe in den Phenolen (49) stehende H-Atom war in keinem Fall sicher zu identifizieren. Es mußte also eine andere Möglichkeit gefunden werden, die Strukturen der bei den Phenylnitromethankondensationen isolierten Verbindungen zu sichern.

Auf dem von K.DIMROTH²⁰⁾ vorgezeichneten Weg wurden durch Nitromethankondensation aus Piryliumsalzen die entsprechenden Nitrobenzole gewonnen, die sich über ihre Reduktionsprodukte, die Amine, in die Phenole überführen lassen.

Einen Überblick über die Synthesewege gibt Schema 4, S.26.

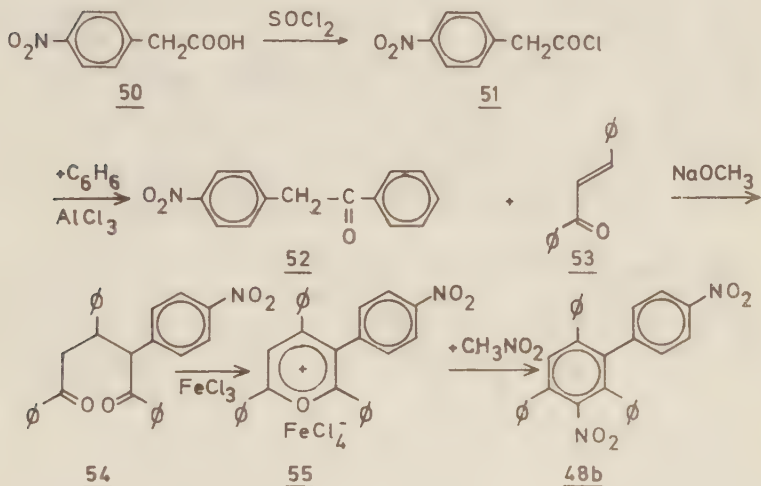


SCHEMA 4

3.1) 2,4,6-Triphenyl-3-(p-nitrophenyl)-nitrobenzol,
2,4,6-Triphenyl-3-(p-hydroxyphenyl)-phenol

Der Strukturbeweis des 2,4,6-Triphenyl-3-(p-nitrophenyl)-nitrobenzols (48b) wurde nach Schema 5 erbracht:

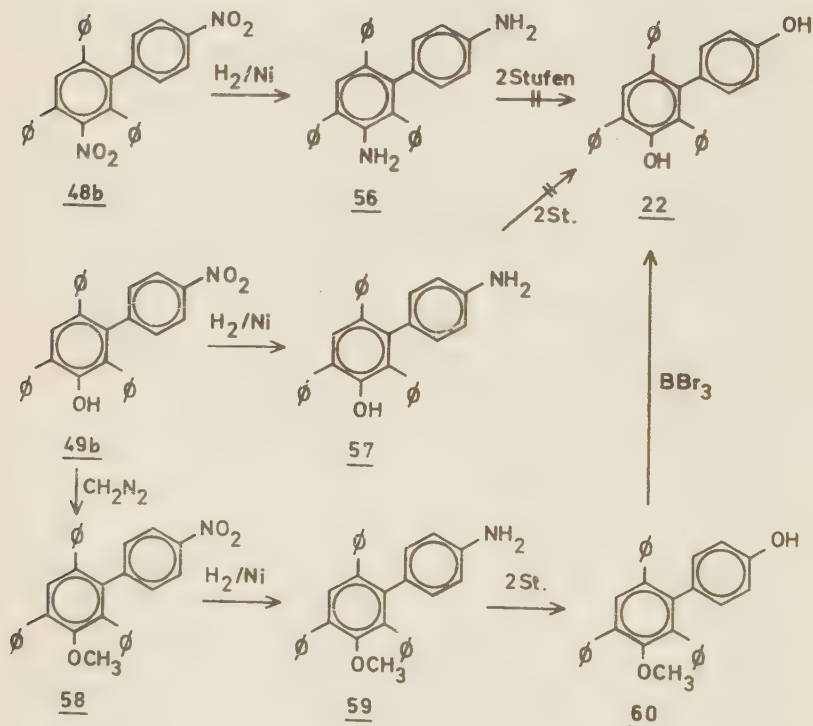
SCHEMA 5



Nach einer Vorschrift von A. LESPAGNOL²⁷⁾ wurde aus 50 über 51 Phenyl-(p-nitrobenzyl)-keton (52) gewonnen. Durch MICHAEL-Addition an Benzalacetophenon (53) gelangt man zum 1,5-Dioxo-1,3,5-triphenyl-2-(p-nitrophenyl)-pentan (54). Es gelang nicht, daraus nach dem Triphenylcarbonium-fluoborat-Verfahren²⁸⁾ das Pyryliumfluoborat herzustellen. Jedoch konnte aus 54 mit Eisen(III)-chlorid-hexahydrat das Pyrylium-chloroferrat (55) synthetisiert werden. In die Nitromethan-kondensation nach dem Triäthylamin-Verfahren^{25b)} eingesetzt, ergab es die gewünschte Verbindung. Wie die IR- und Massenspektren zeigen, sind die aus der p-Nitrophenylnitromethan- und der Nitromethankondensation erhaltenen Produkte identisch, der Mischschmelzpunkt ohne Depression, die RF-Werte im Dünnschichtchromatogramm stimmen ebenfalls überein.

Um für das 2,4,6-Triphenyl-3-(p-nitrophenyl)-phenol (49b) das gleiche Kernskelett wie es für 48b sichergestellt wurde zu beweisen, versuchte ich, die beiden Verbindungen 48b und 49b nach Schema 6 in das gleiche Diphenol (22) zu überführen.

SCHEMA 6



Die katalytische Hydrierung mit H_2/Ni liefert das Diamin (56), die Phenolverkochung des Bisdiazoniumsalzes aber nach DC-Untersuchungen ein Gemisch so zahlreicher Verbindungen, daß die Isolierung des gewünschten 2,4,6-Triphenyl-3-(p-hydroxyphenyl)-phenols (22) erfolglos blieb. Auch Überführung des Gemisches in die Acetate und chromato-

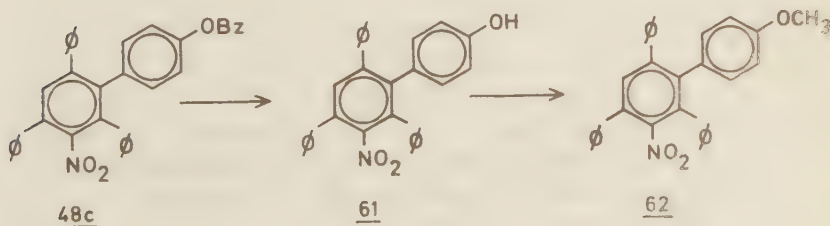
graphische Trennung der erhaltenen Produkte führte nicht zum Ziel.

Aussichtsreicher erschien die Synthese von 22 ausgehend vom Nitrophenol (49b). Um eine saubere Phenolverkochung des aus 57 entstehenden Diazoniumsalzes zu gewährleisten - der direkte Weg führte wiederum nicht zum Erfolg - stellt man aus 49b mit ätherischer Diazomethanlösung zunächst das Anisol-derivat (58) her, das nach Hydrierung, Diazotierung, Verkochung und Ätherspaltung mit Bortribromid²⁹⁾ 22 ergibt. (Vgl. IR-Spektrum Abb.13)

3.2) 2,4,6-Triphenyl-3-(p-benzoyloxyphenyl)-nitrobenzol,
2,4,6-Triphenyl-3-(p-methoxyphenyl)-nitrobenzol und
2,4,6-Triphenyl-3-(p-hydroxyphenyl)-phenol

Ein im Prinzip gleicher Reaktionsweg wie er für die Synthese des 2,4,6-Triphenyl-3-(p-nitrophenyl)-nitrobenzols (48b) aufgezeigt wurde, wurde auch für den Strukturbeweis des 2,4,6-Triphenyl-3-(p-benzoyloxyphenyl)-nitrobenzols (48c) beschritten.

Wegen der Basenempfindlichkeit der Benzoatgruppe ist es jedoch aus präparativen Gründen einfacher, den direkten Strukturbeweis für 62 statt für 48c zu erbringen. 48c wurde mit äthanolischer KOH gespalten und aus dem synthetisierten Hydroxyphenylnitrobenzol (61) nach Methylierung 2,4,6-Triphenyl-3-(p-methoxyphenyl)-nitrobenzol (62) hergestellt (Vgl. IR-Spektrum Abb.9)



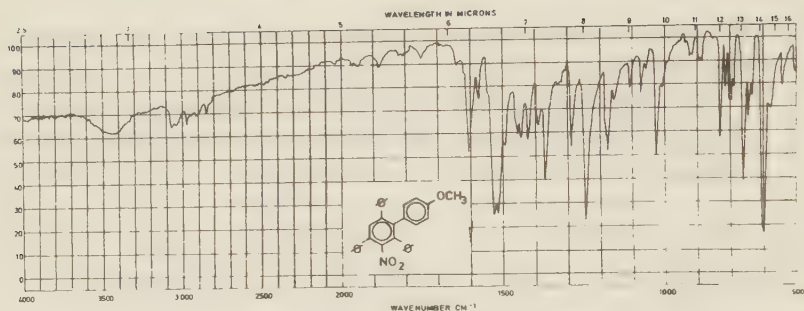
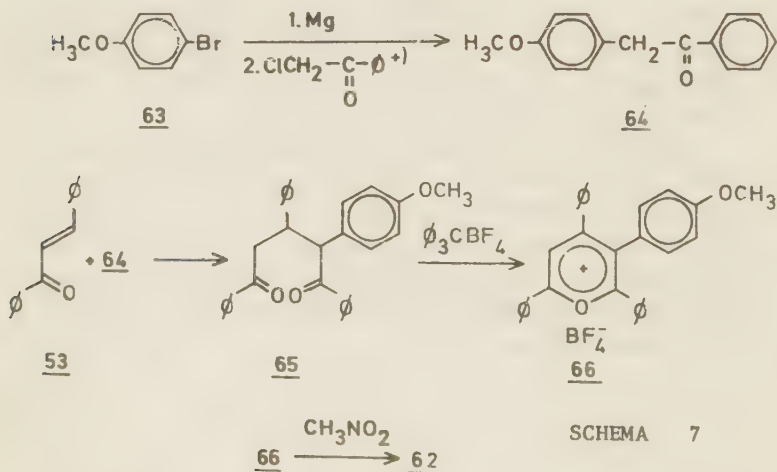


Abb. 9 IR-Spektrum von 2,4,6-Triphenyl-3-(p-methoxyphenyl)-nitrobenzol (62) (KBr)

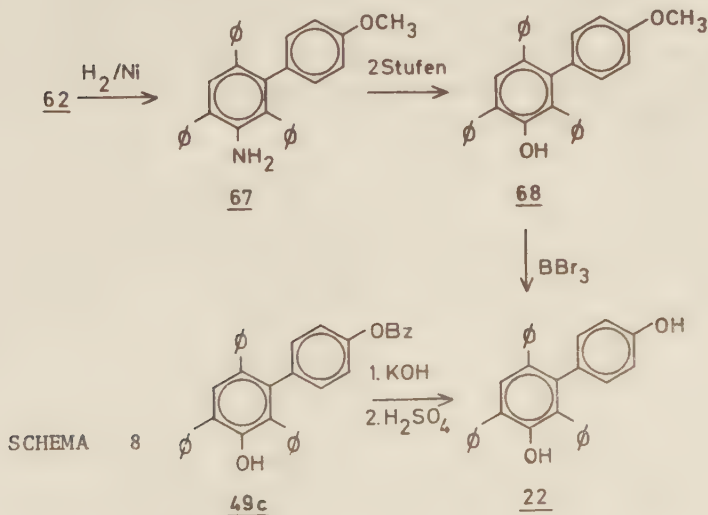
Da der Aufbau des Pyryliumsalzes (66) präparativ nichts Neues bringt, soll die Synthese nur an Hand von Schema 7 wiedergegeben werden.



+) Für die freundliche Überlassung einer größeren Menge ω-Chloracetophenon danke ich den ASTA-Werken, Brackwede/Westf., sehr herzlich.

Alle Reaktionsschritte verliefen glatt und mit guten Ausbeuten. Bei der Kondensation des Piryliumsalzes mit Nitromethan wurden einige interessante Beobachtungen gemacht, über die im II. Teil der Arbeit berichtet wird.

Das so gewonnene Nitrobenzol (62) war in allen Eigenschaften mit dem aus dem Nitrobenzoat (48c) synthetisierten Produkt identisch; nach katalytischer Hydrierung, Diazotierung und Verkochung konnte es in das 2,4,6-Triphenyl-3-(p-methoxyphenyl)-phenol (68) umgewandelt werden, aus dem nach Ätherspaltung mit BBr_3 das Hydroxyphenylphenol (22) wiederum zugänglich war.

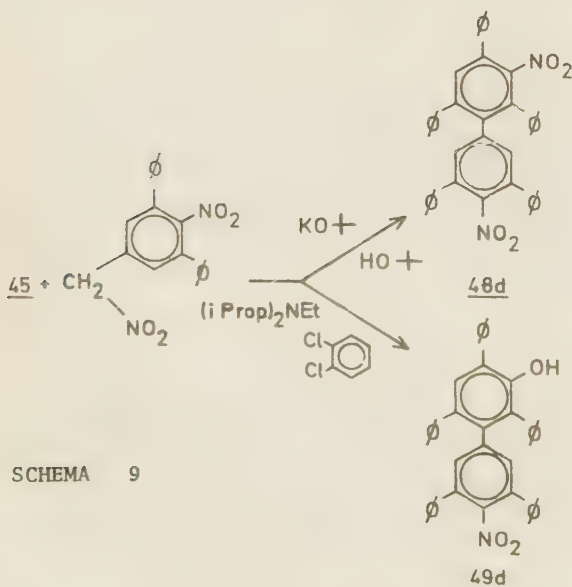


Durch Verseifung der Benzoatgruppe kann aus 49c das Diphenol (22) ebenfalls erhalten werden (Schema 8).

Mit diesen Syntheseresultaten war eindeutig gezeigt, daß für alle durchgeführten Kondensationen von Phenyl-nitromethanen mit Triphenylpyryliumsalz jeweils das gleiche Ringgerüst erhalten wird, wie es nach Schema 1 (s.S.6) postuliert wurde. Es wurde deshalb darauf verzichtet, die Konstitution von 2,4,6-Triphenyl-3-(3',5'-diphenyl-4'-nitrophenyl)-nitrobenzol (48d) auch durch unabhängige Synthese zu belegen.

4.) Darstellung von 2,4,6-Triphenyl-3-(3',5'-diphenyl-4'-hydroxyphenyl)-phenol

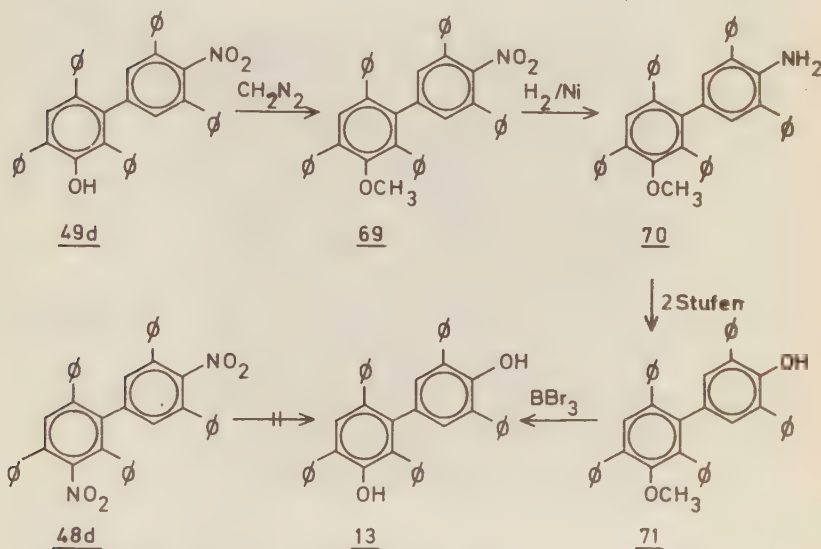
Entsprechend dem allgemeinen Reaktionsschema 3 kann man aus Triphenylpyryliumsalz (45) und 3,5-Diphenyl-4-nitrophenylnitromethan (23) je nach den auf S.24 Tab. 3 angegebenen Bedingungen Umsatz zum Nitrobenzol (48d) oder zum Phenol (49d) erreichen.



SCHEMA 9

Das in 40 % d.Th. dargestellte 49d stellt die Ausgangsverbindung dar, aus der die Synthese des 2,4,6-Triphenyl-3-(3',5'-diphenyl-4'-hydroxyphenyl)-phenols (13) versucht wurde.

Entsprechend den glatt verlaufenden Versuchen, wie sie zur Umwandlung von 49b in 22 durchgeführt wurden, sollte auch hier vorgegangen werden.



SCHEMA 10

Methylierung von 49d mit überschüssigem Diazomethan in Äther ergab 69 (89 %), dessen Hydrierung mit H_2/Ni in Dioxan bei Zimmertemperatur und Normaldruck das Aminoanisol (70) in 92 %. Durch Diazotierung in Eisessig/Schwefelsäure zwischen 8 und 10° wurde das Diazoniumsalz, aus dessen rot-gelber Lösung beim Einfließen in siedende 30 %ige H_2SO_4 das Phenol (71) hergestellt. Zur bequemeren chromatographischen Reinigung überführte ich 71 in das Acetat (65 % auf 70 bezogen). Nach Spaltung des Acetats mit äthanolischer KOH konnte 71 sauber isoliert werden. Ätherspaltung mit BBr_3

ergab 13, das über das Diacetat gereinigt wurde (81 % bez. auf 71). Durch Verseifung des Diacetats unter O_2 -Ausschluß wurde 13 synthetisiert. Alle physikalischen Daten, Elementaranalyse, Massen- und IR-Spektren (vgl. Abb.10 und 13) sprechen für die angegebene Struktur der Verbindung.

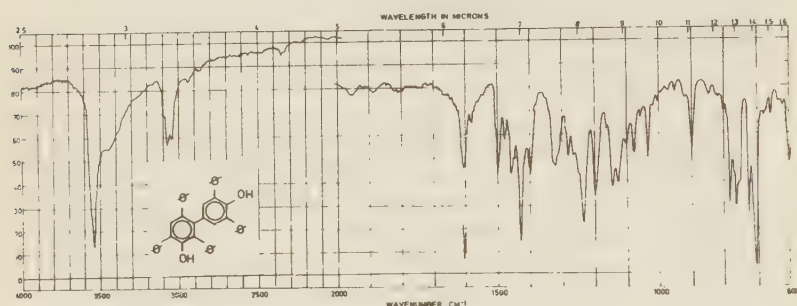


Abb.10 IR-Spektrum von 2,4,6-Triphenyl-3-(3',5'-diphenyl-4'-hydroxyphenyl)-phenol (13) (KBr)

Die Herstellung des Diphenols (13) aus der Dinitroverbindung (48d) gelang nicht.

5.) IR-Spektren der Phenole

Eine bequeme weitere experimentelle Bestätigung für die Strukturen der erhaltenen Phenole bietet die IR-Spektroskopie. Es werden dabei die OH-Valenzschwingungsabsorptionen in CCl_4 -Lösung untersucht⁴⁾.

Für 2,4,6-Triphenylphenol²⁵⁾ wird eine schmale Bande bei $3552-54cm^{-1}$, für 2,6-Diphenylphenol³⁰⁾ eine Absorption bei $3555cm^{-1}$ gefunden. Die langwellige Verschiebung von $50-60cm^{-1}$ gegenüber einer freien phenolischen OH-Gruppe (vgl. Abb.13) ist auf intramolekulare Wasserstoffbrücken zum π -System zurückzuführen³¹⁾³²⁾³³⁾. Ein Vergleich der Kalottenmodelle

⁴⁾ Herrn Prof. Dr. H.MUSSO, Marburg, danke ich sehr herzlich für die Aufnahme dieser Spektren.

des Triphenylphenols mit dem des 2,3,4,6-Tetraphenylphenols zeigt, daß im ersteren wegen gleichartiger Verdrillung des 2- und 6-ständigen Phenylkerns die H-Brücken äquivalent sein müssen, d.h.: man sollte eine Bande finden, was mit dem Experiment im Einklang steht. Im Tetraphenylphenol wird der 2-ständige Phenylkern (vgl. Abb.11) durch die benachbarte Phenylgruppe in senkrechte Lage (zur Ebene des Zentralkerns) gezwungen,

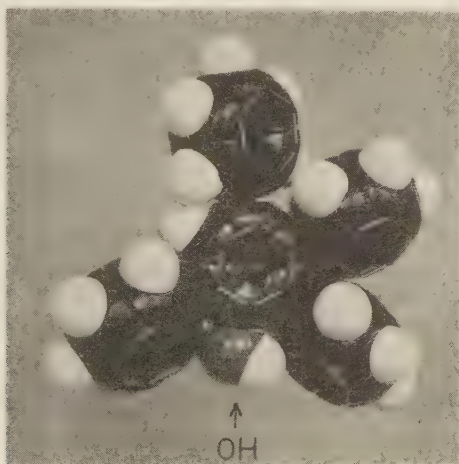


Abb.11

der 6-ständige Phenylkern ist zu ca. 60° verdrillt, d.h.: die H-Brücken sollten nicht gleichartig sein, es sollten sich zwei nicht äquivalente interannulare π -Bindungen bemerkbar machen (vgl. Abb.12).

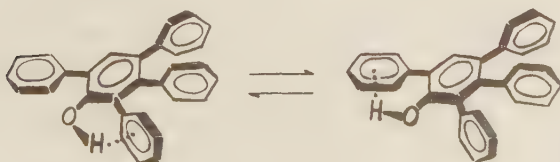
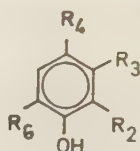


Abb.12

Die Messungen bestätigen diese Annahme nicht. Das IR-Gerät ist nicht mehr in der Lage, diesen Effekt durch zwei getrennte OH-Banden im Spektrum sichtbar zu machen.

Tabelle 4

OH-Valenzschwingungsabsorptionen in CCl_4 ⁺⁾



	R_2	R_3	R_4	R_6	$\tilde{\nu}_{\text{OH}}$ (cm^{-1})	$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ (cm^{-1})	Lit.
1	H	H	C_6H_5	H	3610 3608 3608	16,2 - -	30 ⁺⁺⁺⁺⁾ 31 34
2	C_6H_5	H	NO_2	C_6H_5	3531	19,6	30
3	C_6H_5	H	H	C_6H_5	3554,8	17,3	30
4	C_6H_5	H	C_6H_5	C_6H_5	3554	25	25b ⁺⁺⁾
5					3552	30	
6	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	3539	25	
7	C_6H_5	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ (4)	C_6H_5	C_6H_5	3538	36	
8	C_6H_5	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OBz}$ (4)	C_6H_5	C_6H_5	3537	35	
9	C_6H_5	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ (4)	C_6H_5	C_6H_5	3538	36	+++)
10	C_6H_5	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ (4)	C_6H_5	C_6H_5	3537	35	
11	C_6H_5	3',5'-diphenyl-4'-nitrophenyl	C_6H_5	C_6H_5	3539	33	
12	C_6H_5	3',5'-diphenyl-4'-hydroxyphenyl	C_6H_5	C_6H_5	3546	41	

Eine indirekte Bestätigung findet man jedoch, wenn man den Habitus der Banden betrachtet:

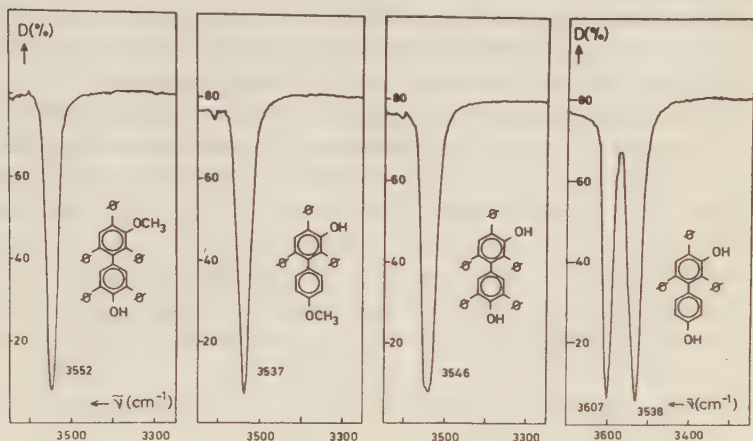


Abb.13 Ausschnitte aus den IR-Spektren im Bereich der OH-Valenzschwingungen (gemessen in 10^{-3} m CCl_4 -Lösung)

In allen Beispielen, bei denen äquivalente π -Bindungen auftreten sollten, weisen die Spektren Halbwertsbandenbreiten von $\Delta\tilde{\nu}_{1/2} = 25\text{-}30\text{ cm}^{-1}$ auf. Dagegen mißt man $\Delta\tilde{\nu}_{1/2} = 30\text{-}36\text{ cm}^{-1}$ im Falle von nicht gleichwertigen intramolekularen H-Brücken, d.h.: der postulierte Effekt (Auftreten von zwei getrennten Valenzabsorptionen) macht sich durch eine Bandenverbreiterung bemerkbar.

+) 10^{-3} mLösung, Schichtdicke 50 mm

++) gesättigte Lösung, Schichtdicke 0,1 mm

+++) OH-Absorption am peripheren Kern 3607 cm^{-1}

++++) die unter Zitat 30) angegebenen $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ -Werte sind wegen der anderen Aufnahmemethodik der Spektren mit den selbst gefundenen nicht vergleichbar.

Alle 2,3,4,6-Tetraphenylphenole, deren am C-Atom 3 stehende Phenylgruppe para-substituiert ist, absorbieren, gleichgültig ob der p-Substituent eine NO_2 -, OBz -, H -, OH -, OCH_3 -Gruppe darstellt, im Bereich von $3537 - 3539 \text{ cm}^{-1}$. Legt man der Messung eine Fehlergrenze von $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ zugrunde, findet man also gleiche OH-Absorption. Erwartungsgemäß bewirkt wegen der starken Verdrillung der peripheren Kerne Substitution am 3-Phenylkern keine Verschiebung der Bandenlage.

Interessant ist das Spektrum des 2,4,6-Triphenyl-3-(3',5'-diphenyl-4'-hydroxyphenyl)-phenols (13). Für 13 findet man (vgl. Abb.13) eine unscharfe Bande bei 3546 cm^{-1} , der ein sehr hoher $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ -Wert von 41 cm^{-1} zukommt. (Tab. 4,12) Die extreme Verbreiterung der Bande und ihre Lage weisen unmittelbar darauf hin, daß sie sich zusammensetzt aus

$\tilde{\nu}_{\text{OH, Triphenylphenol}} = 3554 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_{\text{OH, Tetraphenylphenol}} = 3538 \text{ cm}^{-1}$ ^{*)}; 3546 cm^{-1} stellt genau das arithmetische Mittel dieser beiden Werte dar. Da in dieser Bande drei verschiedene H-Brücken enthalten sind, einmal zwei äquivalente (Triphenylphenol) und zwei nicht äquivalente (Tetraphenylphenol), erscheint sie auch entsprechend abgestumpft und breit.

6.) Dehydrierung des 2,4,6-Triphenyl-3-(3',5'-diphenyl-4'-hydroxyphenyl)-phenols

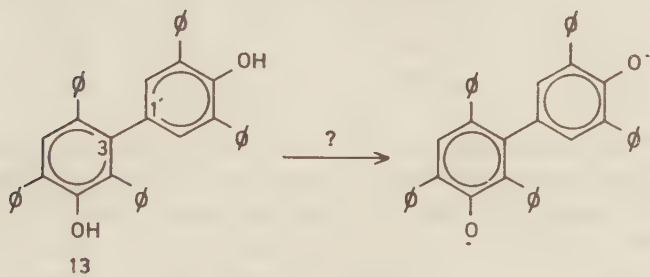
Aus der Bandenlage im IR-Spektrum folgt, daß dieses Diphenol ein weitgehend unabhängiges Tetraphenyl- und Triphenylphenol-System nebeneinander im gleichen Molekül darstellen dürfte. Danach sollte bei der Dehydrierung wegen der starken Verdrillung der Molekel um die C_3 - C_1' -Achse und der meta-Verknüpfung der beiden phenolischen OH-Gruppen

^{*)} Mittelwert aus allen in Tab. 4 aufgeführten 2,3,4,6-Tetraphenylphenolen.

ein Radikal entstehen, in dem ein Valenzausgleich der beiden Radikalzentren ausgeschlossen ist.

In der Tat erhält man auch durch Oxydation mit alkalischer Hexacyanoferrat(III)-Lösung oder mit PbO_2 in Benzol ein Radikal, dessen rote Farbe tagelang beständig ist.

ESR-spektroskopische Vorversuche schließen die Möglichkeit des Vorliegens eines Bis-Phenoxy-Radikals nicht aus. Die aufgenommenen Spektren deuten darauf hin.

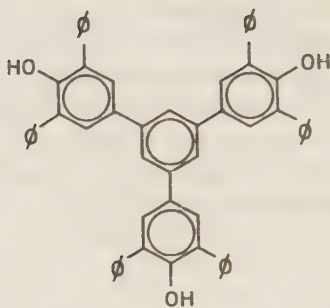


Genauere Messungen, vor allem der Versuch, das Molekül über das Monoradikal in das Biradikal in zwei Stufen zu überführen, - die Möglichkeit sollte durch anodische Oxydation unmittelbar in der ESR-Zelle gegeben sein - sollen noch durchgeführt werden. Eine weitere Chance, den Biradikalcharakter sauber festzustellen, bietet die Möglichkeit, die ESR-Untersuchungen in kristallinen Flüssigkeiten⁺⁾ vorzunehmen³⁶⁾³⁷⁾.

7.) Versuche zur Darstellung von 1,3,5-Tris-(3',5'-diphenyl-4'-hydroxyphenyl)-benzol

Als Modells substanz für die ESR-Messungen, in der 3 mal die Einheit eines Triphenylphenolsystems vorkommt, versuchte ich, die Verbindung 72 aufzubauen.

^{+) Theorie flüssiger Kristalle: vgl.³⁵⁾}



72

72 stellt ein phenyloges Phloroglucin-derivat dar. Im Gegensatz zur phenylogen Resorcinverbindung (13) war von 72 wegen der hohen Symmetrie zu erwarten, daß das Spektrum einfacher zu interpretieren sei. Bei vollständiger Oxydation sollte ein dem Triphenylphenoxyl sehr ähnliches Spektrum auftreten.

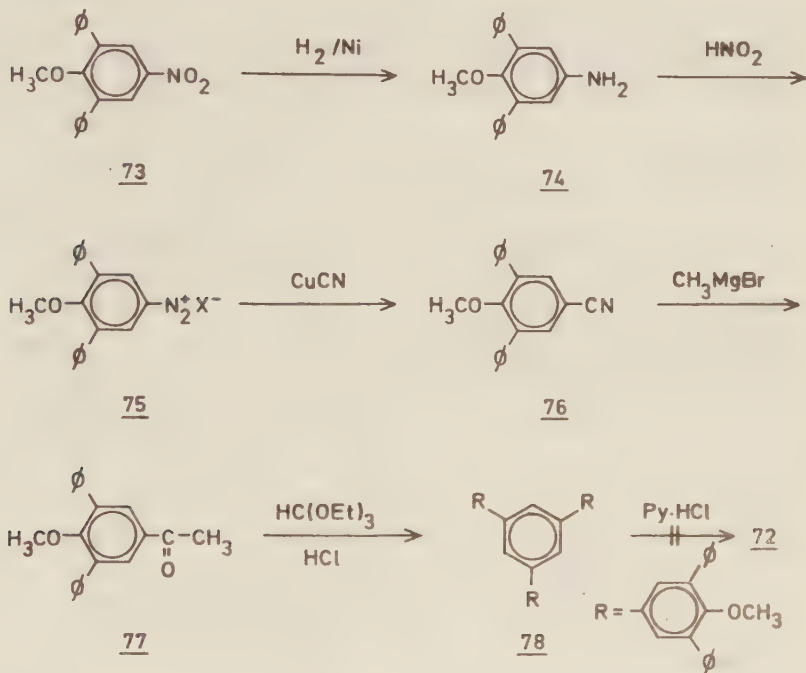
Weiterhin war wie in 13 wegen der meta-Verknüpfung der phenolischen Teilsysteme zu vermuten, daß in dem entstehenden Tris-Phenoxy-Radikal ein Valenzausgleich der ungepaarten Elektronen ausgeschlossen sei⁺⁾. Um ein solches System zu synthetisieren, stellt die von ENGLER und BERTHOLD⁴⁰⁾ gefundene Trimerisierung von Acetophenon, die Methode der Wahl dar. W.KERN⁴¹⁾ konnte diese Reaktion so weit verbessern, daß es gelingt, 1,3,5-Triphenylbenzol in 60 %iger Ausbeute herzustellen.

Um die Brauchbarkeit des Verfahrens für dieses Synthesziel zu studieren, habe ich versucht, p-Hydroxyacetophenon zu cyclisieren. Dabei wurden aber nur tiefrote, polymere Produkte⁺⁺⁾ erhalten.

⁺⁾ Über ein Triradikal des 1,3,5-Tris-(1,5-diphenylverdazyl-3-yl)-benzols vgl.³⁸⁾; ein C-Tris-Radikal des 1,3,5-Tris-[di-(biphenyl-4-yl)-methyl]-benzols vgl.³⁹⁾.

⁺⁺⁾ diese tiefroten Produkte stellen wahrscheinlich linear polymerisierte Stoffe dar⁴¹⁾.

Erfolgreich dagegen verläuft die Trimerisierung von p-Methoxyacetophenon; man erhält das sym-Tris-(p-methoxyphenyl)-benzol⁴²⁾ in 44,5 %iger Ausbeute. Die Ätherspaltung zum Tris-(p-hydroxyphenyl)-benzol⁴²⁾ verlief ebenfalls glatt. Als Syntheseweg zur Herstellung von 72 wurde folgender Plan konzipiert:



SCHEMA 11

2,6-Diphenyl-4-nitroanisol⁴³⁾ wird hydriert, diazotiert und nach SANDMEYER in das Nitril überführt, die Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid ergibt das Acetophenon (77). Es wird in Äthanol gelöst, mit der doppelt molaren Menge Orthoameisensäuretriäthylester versetzt und bei Zimmertemperatur HCl-Gas eingeleitet. Man isoliert das Tris-[diphenyl-anisyl]-benzol in 59 %iger Ausbeute (bez. auf 77).

Alle Zwischenverbindungen wurden durch Analyse und IR-Spektren gesichert.

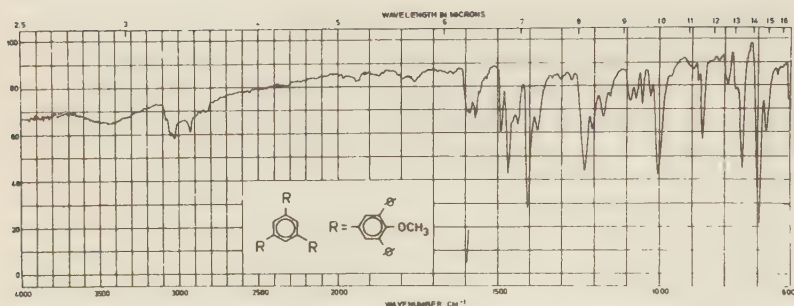


Abb.14 IR-Spektrum von 1,3,5-Tris-(3',5'-diphenyl-4'-methoxyphenyl)-benzol (78) (KBr).

Völlig unerwartet konnte das Tris-hydroxyphenylbenzol (72) aber aus 78 nicht erhalten werden. Die Ätherspaltung von 78 verlief mit BBr_3 sowohl bei -70° ; 0° ; 25° ; 41° ; 70° und in siedendem Toluol nicht einheitlich. Auch Spaltung mit Pyridinhydrochlorid nach der Methode von V.PREY⁴⁴⁾ (12h bei 225°) führte nicht zum Erfolg. Neben Zersetzungsprodukten konnten 71 % des eingesetzten Anisols zurückisoliert werden. Beim Arbeiten im Bombenrohr (8h bei 270°) war neben sehr viel Zersetzungsprodukt nach DC-Untersuchungen ein Gemisch so zahlreicher Substanzen entstanden, daß die Aufarbeitung erfolglos blieb. Darauf wurde die Spaltung mit Pyridinhydrochlorid bei 250° im Bombenrohr wiederholt, das extrahierte Produkt acetyliert, aber auch hierbei war keine saubere Trennung zu erreichen.

Teil II

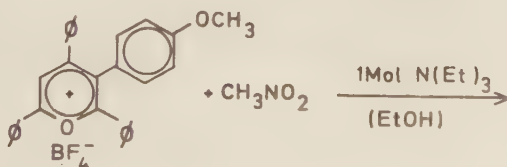
8.) Tetraarylierte Phenole aus tetraarylierten Pyrylium- salzen und Nitromethan.

Eine einstufige Phenolsynthese

8.1) Umsetzung von 2,4,6-Triphenyl-3-(p-methoxyphenyl)- pyryliumfluoborat und Nitromethan in Gegenwart molarer Mengen Triäthylamin.

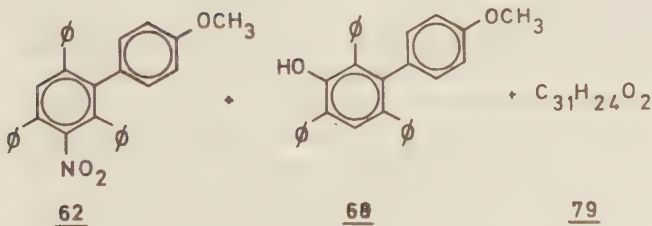
Bei dem Versuch, aus dem Pyryliumsalz (66) mit Hilfe der Nitromethankondensation das Nitrobenzol (62) herzustellen, wurde eine überraschende Beobachtung gemacht:

Kocht man anstatt wie üblich⁺⁾ das Pyryliumsalz mit dem zwei- bis vierfachen Überschuß nur mit der äquivalenten Menge Base⁺⁺⁾, findet man das Nitrobenzolderivat (62) nur noch als Nebenprodukt (1,6%). Als Hauptprodukte entstehen das Phenol (68) und eine weitere stickstofffreie Verbindung 79 mit der gleichen Summenformel $C_{31}H_{24}O_2$.



SCHEMA 12

66



Ausbeute (% d.Th.)

1,6

ca 19

ca 18

⁺⁾ vgl. ²⁰⁾ S.415

⁺⁺⁾ statt K-tert.-butylat wurde Triäthylamin verwendet.

Der mengenmäßige Anteil beider Produkte beträgt^{+) :}

68 : 9,3% und 79 : 8,2%, neben 19,4% eines Gemisches aus 68 und 72, das sich nur nach äußerst langwieriger fraktionierter Kristallisation aus Äthanol trennen läßt. Demzufolge kann die Zusammensetzung des Gemisches nicht exakt angegeben werden.⁺⁺⁾

Daß das erhaltene Methoxyphenyl-nitrobenzol der angegebenen Struktur 62 und keinem isomeren Derivat entspricht, kann sehr einfach dadurch bewiesen werden, daß 62 aus dem Pyryliumsalz (66) mit der vierfachen Menge Base ("normale Nitromethan-kondensation") als einziges isolierbares Produkt in 48 %iger Ausbeute entsteht. Die IR-Spektren (vgl. Abb.9) und Schmelzpunkte sind untereinander gleich, der Mischschmelzpunkt ohne Depression (vgl. auch die weiteren Reaktionen in Formelschema 8).

Die Identifizierung des Phenols (68) bereitete ebenfalls keine Schwierigkeiten. Diese Verbindung hatte ich bei früheren Reaktionen bereits erhalten (Schema 8, vgl. auch IR-Spektrum Abb.13)

Wesentlich komplizierter war die Aufklärung der Konstitution der Substanz 79.

Aus dem IR-Spektrum ist zu schließen, daß es sich um ein 2,6-diphenyl-substituiertes Phenol handelt ($\tilde{\nu}_{OH} \approx 3540 \text{ cm}^{-1}$).

⁺⁾ jeweils auf das gesamte Pyryliumsalz berechnet.

⁺⁺⁾ Säulenchromatographie führte, wie nach DC-Untersuchungen zu vermuten war, nicht zum Erfolg. Von den verwendeten Lösungsmittelgemischen:

Benzol/Cyclohexan; Benzol/Methylcyclohexan; Benzol/Äther; Cyclohexan/Äther; Benzol/Essigester; Benzol/Eisessig, wurden mit Benzol/Cyclohexan (3:2) noch die besten Ergebnisse erzielt. In diesem Gemisch unterscheiden sich die RF-Werte um ca 0,05-0,1 Einheiten. Aus der Größe der Flecken (mit Jod entwickelt) kann man auf ein Verhältnis von etwa 68:79 = 1:1 im nicht aufgetrennten Gemisch schließen.

Als weitere funktionelle Gruppe des Moleküls erkennt man die Aryl-Methyl-Äther-Gruppierung bei 1250 cm^{-1} .

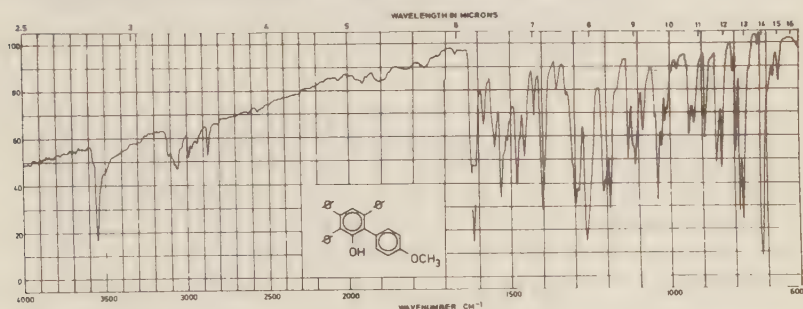
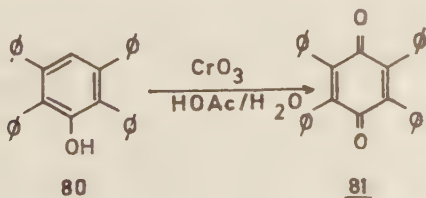


Abb.15 IR-Spektrum von 2-(p-methoxyphenyl)-3,5,6-triphenylphenol (79) (KBr)

Verbrennungsanalyse und massenspektrographische Bestimmung des Molgewichts sprechen eindeutig für eine Verbindung $\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{O}_2$, einem Strukturisomeren von 68. Da die Oxydation mit Cyanoferrat bzw. PbO_2 in Benzol kein farbiges Radikal liefert, wie es von allen 2,4,6-arylierten Phenolen bekannt ist⁹⁾²⁵⁾, muß also die 4-Stellung des Phenols unsubstituiert sein. Um diese Vermutung zu bestätigen, habe ich versucht, mit Hilfe der TEUBER-Oxydation⁴⁵⁾ das Phenol in das substituierte Tetraphenyl-benzochinon-(1,4) umzuwandeln. Aber weder aus 79 noch aus 2,3,5,6-Tetraphenylphenol⁴⁶⁾ (80) war es möglich, mit Kaliumnitroso-disulfonat (Fremy-Salz) die p-Chinone herzustellen.

Tetraphenyl-benzochinon-(1,4) (81) aus dem Tetraphenylphenol (80) zu synthetisieren, war aber bereits B.EISTERT⁴⁷⁾ durch Oxydation mit Chromsäure in verdünntem Eisessig gelungen.



Beim Übertragen dieser Reaktion auf das Phenol (79) wird bei vorsichtiger Oxydation eine karminrote, kristalline Verbindung erhalten, deren Carbonylfrequenz im IR-Spektrum ^{48) 34)} bei 1645 cm^{-1} auf ein p-Benzochinon hinweist ($\bar{\nu}_{\text{CO}, \underline{81}} = 1642\text{ cm}^{-1}$ ⁴⁷⁾)

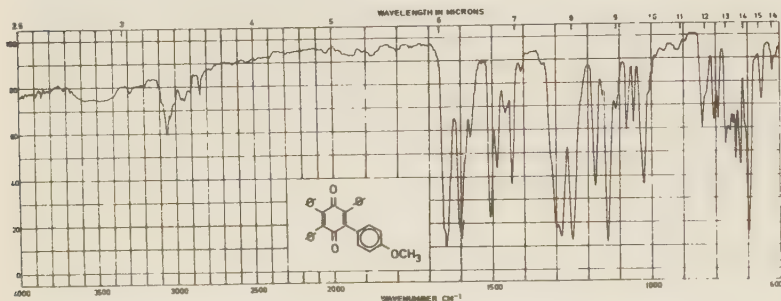


Abb.16 IR-Spektrum von 2-(p-Methoxyphenyl)-3,5,6-triphenylbenzoquinon-(1,4) (82) (KBr)

Der Vergleich der Elektronenspektren von 81 und 82 bestätigt diese Vermutung.

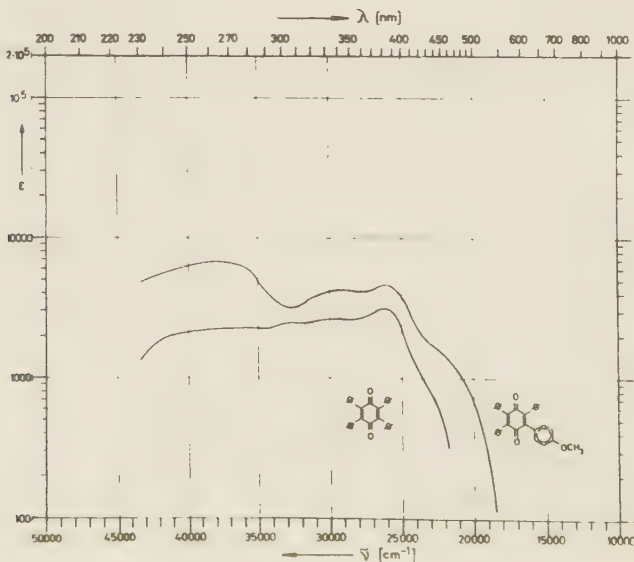
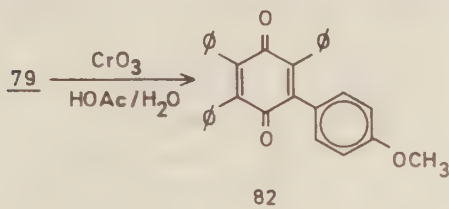


Abb.17

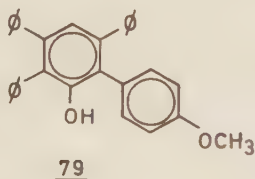
Elektronenspektren von 81 und 82 (Cyclohexan)

Das gewonnene 2-(p-Methoxyphenyl)-3,5,6-triphenylbenzochinon-(1,4) (63 % Ausb.) spricht eindeutig dafür, daß 79 ein 2,3,5,6-Tetraphenylphenol-derivat ist.



Zu klären blieb noch, ob die Methoxyphenyl-Gruppe in 79 in 2- oder 3-Stellung steht.

Um dieses herauszufinden, half die IR-Spektroskopie weiter. Das IR-Spektrum (in CCl_4) zeigt: $\tilde{\nu}_{\text{OH}} = 3536 \text{ cm}^{-1}$. Die Verschiebung der OH-Frequenz von 3541 cm^{-1} beim 2,3,5,6-Tetraphenylphenol (80) nach 3536 cm^{-1} bei 79 kann nur bedeuten, daß die interannuläre π -Brücke stärker geworden ist, d.h.: daß ein zur OH-Gruppe o-ständiger Phenylkern eine größere π -Elektronendichte³²⁾ erlangt hat. Das wiederum kann nur dadurch hervorgerufen werden, daß die p-Methoxyphenylgruppe in 2- und nicht in 3-Stellung steht. Dem Phenol (79) muß also die Struktur



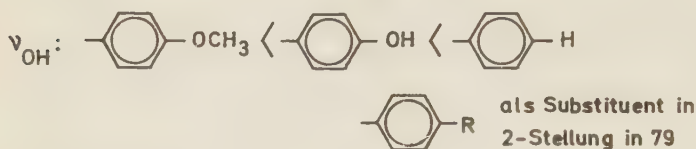
zukommen.

In der Reihe der Substituenten mit +M-Effekt stehen Methoxyl, Hydroxyl und H in folgender Reihenfolge:

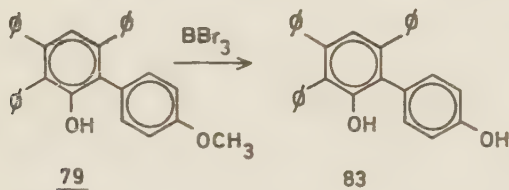


Eine OH-Gruppe statt der 4'-Methoxy-Gruppe sollte den 2-Phenylkern in 79 etwas weniger π -elektronenreich machen, die OH-Gruppe aber einen stärkeren Effekt ausüben als ein H-Atom.

Für die OH-Absorptionsfrequenzen der intramolekularen H-Brücken ist also nachstehende Reihenfolge zu erwarten:



Durch Ätherspaltung von 79 wird das Diphenol (83) erhalten.



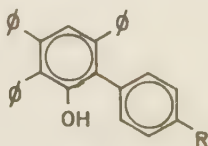
Im IR-Spektrum findet man für die OH-Absorptionsfrequenz am Zentralkern die erwartete Lage zwischen 79 und 80 bei

$$\tilde{\nu}_{\text{OH}} = 3538 \text{ cm}^{-1} \text{ (Tab.5)}$$

Tabelle 5

OH-Valenzabsorptionen in CCl_4 ⁺⁾

R	$\tilde{\nu}_{\text{OH}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
H	3541
OH	3538 ⁺⁺⁾
OCH ₃	3536



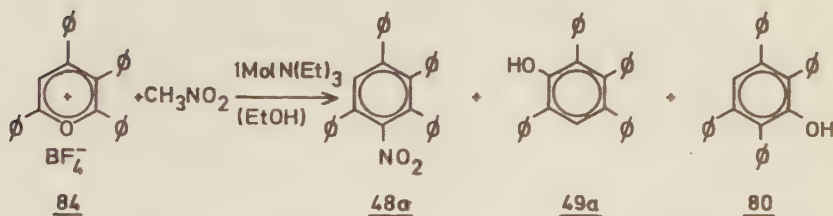
⁺⁾ 10^{-3} m Lösung, Schichtdicke 50 mm

⁺⁺⁾ OH-Absorption am peripheren Kern 3608 cm^{-1}

8.2) 2,3,4,6-Tetraphenylpyrylium-fluoborat und Nitromethan in Gegenwart von Triäthylamin

Im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, daß das Pyryliumsalz (66) mit Nitromethan in Gegenwart von 1 Mol Base neben dem Nitrobenzol (62) die beiden isomeren Phenole (68) und (79) ergibt, daß aber bei der gleichen Reaktion mit 4 Mol Base nur 62 erhalten wird. Um zu zeigen, daß diese unerwartet anders verlaufende Nitromethankondensation auch auf weitere Pyrylium-salzsyste-me anwendbar ist, habe ich 2,3,4,6-Tetraphenyl-pyrylium-fluoborat (84) entsprechend umgesetzt.

Es entstanden folgende Produkte:



SCHEMA 13

Ausbeute (% d.Th.)	18,5	7,1	4,8
--------------------	------	-----	-----

Die Auftrennung der Phenole (49a) und (80) bereitet erhebliche Schwierigkeiten. Durch Säulenchromatographie kann der größte Teil von 49a abgetrennt werden. Das restliche Gemisch läßt sich nur über die Acetate trennen. Das 2,3,5,6-Tetraphenylphenolacetat ist viel schwerer löslich in Eisessig und kann durch zweimalige Kristallisation vom 2,3,4,6-Tetraphenylphenolacetat getrennt werden. Nachfolgende Verseifung ergibt die entsprechenden Phenole (die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die isolierten Phenole).

Die Aufklärung der erhaltenen Produkte bereitete keine Schwierigkeiten:

2,3,4,6-Tetraphenylnitrobenzol (48a)⁴⁹⁾¹¹⁾,
 2,3,4,6-Tetraphenylphenol (49a)⁴⁶⁾⁴⁹⁾¹¹⁾ und
 2,3,5,6-Tetraphenylphenol (80)⁴⁶⁾⁴⁷⁾ waren bereits bekannt,

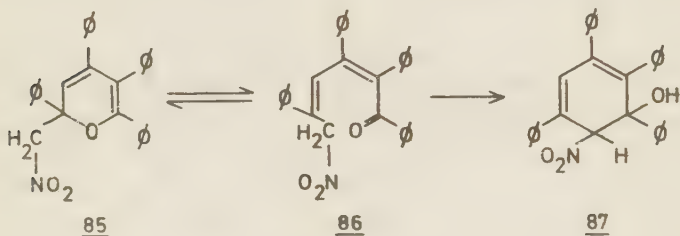
die Acetate der beiden Phenole (49a) und (80) wurden von EISTERT⁴⁷⁾ beschrieben.

Alle physikalischen Daten stimmen mit denen in der Literatur gut überein.

8.3) Reaktionsmechanismus

(Formuliert an Tetraphenylpyryliumsalz)

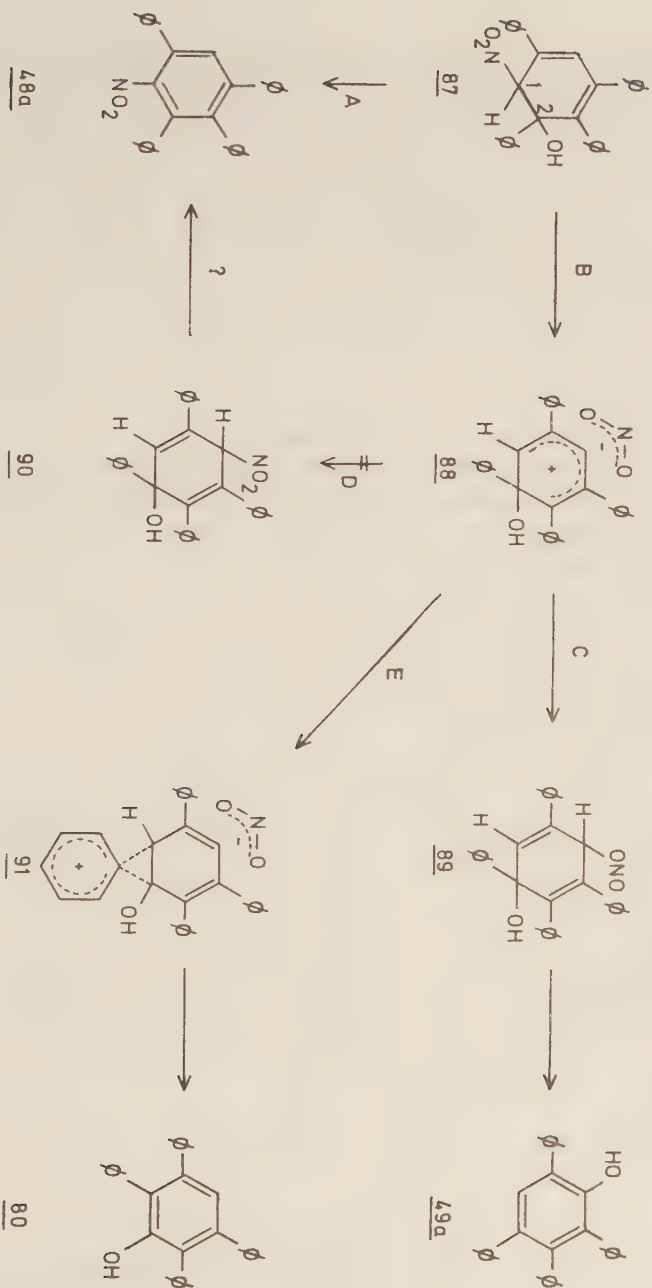
Aus sterischen Gründen⁵⁰⁾ darf man annehmen, daß aus dem Pyryliumsalz und dem Nitromethananion zunächst das 6-H-Pyran (85) gebildet wird, das mit dem valenztautomeren, ungesättigten Keton (86) im Gleichgewicht⁵¹⁾ steht.



Durch basenkatalysierten Angriff der Methylengruppe an die Carbonylgruppe erfolgt unter Ringschluß die Bildung des Nitrocyclohexadienol-Derivates (87).

Für dieses bieten sich mehrere Möglichkeiten zur Stabilisierung zum aromatischen System an (Schema 14):

- 1.) Bei Basenüberschuß ("normale Nitromethankondensation") findet ausschließlich 1,2-Eliminierung von Wasser unter Bildung des Nitrobenzols (48a) statt. Bei äquimolarem Einsatz der Base stellt diese Reaktion nur eine Teilreaktion dar (Weg A).
- 2.) Wird ein Mol Base auf ein Mol Pyryliumsalz verwendet, kommt es nur teilweise zur Ablösung des aciden H-Atoms in 87. Es tritt dann eine Verzweigung der Reaktion unter Bildung eines neuen Zwischenproduktes ein (Weg B). Man



SCHEMA 14

muß wegen der Folgereaktionen dieses Zwischenproduktes annehmen, daß es ein Ionenpaar 88 darstellt, in dem auf Grund der elektrostatischen Orientierung die O-Atome der NO₂-Gruppe dem Carboniumion am engsten benachbart sind⁵²⁾.

Durch innere Rückkehr des ambidenten Nitritions¹²⁾⁵³⁾ an die sterisch günstigste Position des mesomeriestabilisierten Carboniumions können zwei weitere Produkte entstehen:

- a) Angriff mit dem O-Atom des NO₂-Ions führt zu 89 (Weg C), das sich unter 1,4-Eliminierung von Wasser und Spaltung des Salpetrigsäureesters zum 2,3,4,6-Tetraphenylphenol (49a) stabilisiert. Diese Reaktionsfolge enthält formal eine Nitro-Allyl-Umlagerung, die zum Salpetrigsäureester führt.
- b) Angriff mit der nucleophilsten Stelle (N-Atom) des Nitrit-Ions führt zu 90 (Weg D), das sich unter 1,4-Eliminierung von Wasser zu 48a stabilisiert.

Ob die Bildung des Nitrobenzols (48a) über den Weg A oder über den Weg B und D erfolgt, kann in diesem Fall nicht entschieden werden (gleiches Produkt).

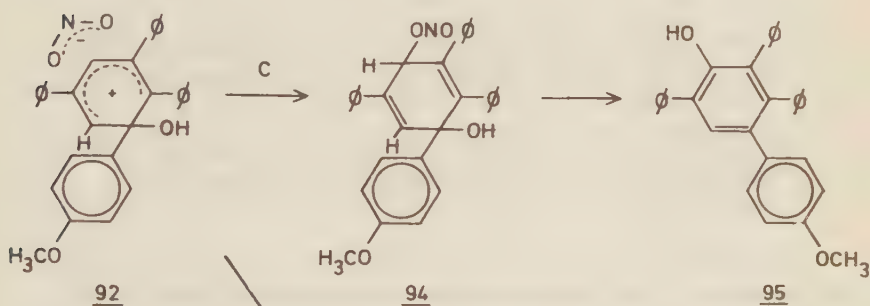
Für die Bildung des Nitrobenzols (99) kann der Weg über B und D ausgeschlossen werden (vgl. S.56).

Eine weitere Möglichkeit, aus der postulierten Zwischenstufe 88 unter Aromatisierung ein stabiles Endprodukt zu bilden, besteht in Folgendem:

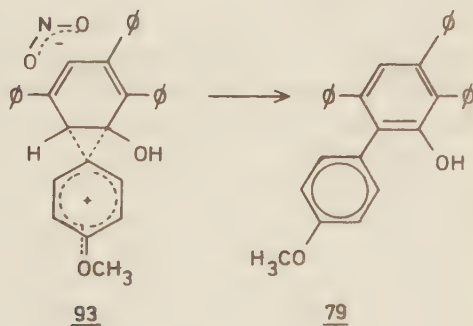
- 3.) Der an dem C-Atom 2 stehende Phenylkern wandert über eine Phenonium-Ion-Zwischenstufe⁵⁴⁾ 91 zum benachbarten C-Atom 6 (Weg E). Unter Abspaltung von salpetriger Säure wird 2,3,5,6-Tetraphenylphenol (80) erhalten.

Daß die unter Weg E postulierte Umlagerung über das Phenonium-Ion 91 von realer Bedeutung ist, kann man recht einfach belegen:

Die Ausbeute des Umlagerungsproduktes steigt dann erheblich, wenn man statt der Phenyl- eine p-Methoxyphenyl-Gruppe am C-Atom 2 einführt. Die p-Methoxy-Gruppe am Benzolring erleichtert die Bildung der Phenonium-Brücke, indem sie zur Delokalisierung der positiven Ladung beiträgt ("Anisonium-Ion" 93)⁵²⁾ (vgl. Schema 15).



SCHEMA 15



Über die Einzelheiten der Reaktion wird im nächsten Abschnitt berichtet.

Nach diesem formulierten Mechanismus entstammt das O-Atom der phenolischen OH-Gruppe in den Phenolpaaren: 68/79; 49a/80; 95/79 in 68, 49a und 95 aus der NO₂-Gruppe, jedoch in 79 und 80 aus dem Pyryliumsalz.

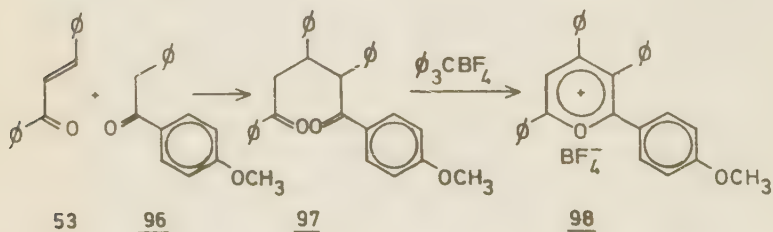
Herkunft O-Atom

Aus NO ₂ -Gruppe	aus Pyryliumsalz	vgl. Schema
<u>68</u>	<u>79</u>	12
<u>49a</u>	<u>80</u>	13
<u>95</u>	<u>79</u>	16

Durch Verwendung entweder von O-markiertem Nitromethan oder O-markiertem Pyryliumsalz dürfte das leicht zu überprüfen sein.

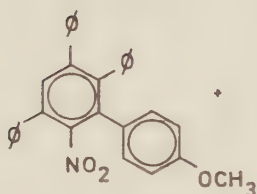
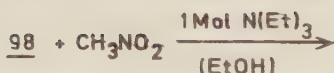
8.4) Reaktion von 2-(p-Methoxyphenyl)-3,4,6-triphenylpyryliumfluoborat mit Nitromethan in Gegenwart von Triäthylamin

Die Gewinnung dieses Pyryliumsalzes erfolgt durch Kondensation des 1-(p-Methoxyphenyl)-2,3,5-triphenyl-1,5-dioxopentans (97)⁵⁵⁾, das aus dem Chalkon (53) und p-Methoxydesoxybenzoin (96)⁵⁶⁾ zugänglich ist, mit Triphenylcarboniumfluoborat. (82% d.Th.).

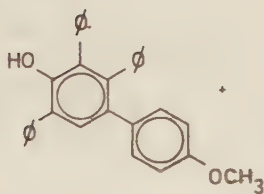


Setzt man das Pyryliumsalz mit der äquivalenten Menge Triäthylamin in die Nitromethankondensation ein, so erhält man:

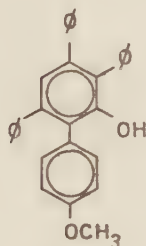
SCHEMA 16



99



95



79

Ausbeute (% d.Th.)

7,6

2,2

24

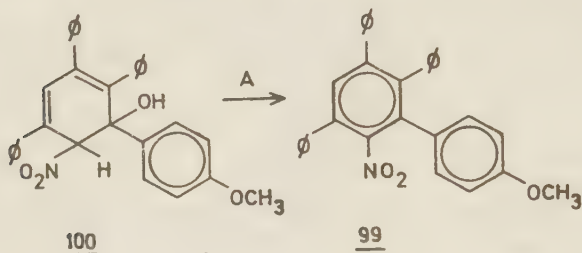
Diese experimentellen Ergebnisse stützen den vorgeschlagenen Mechanismus gut: Bedingt durch die größere Wanderungsfähigkeit^{+) der Methoxy-phenyl-Gruppe gegenüber der Phenylgruppe, steigt die Ausbeute an Anisonium-Ion-Umlagerungsprodukt gegenüber der an Phenonium-Ion-Umlagerungsprodukt erheblich an (vgl. jeweils Weg E in den Schemata 14 und 15). Das Verhältnis beträgt ca 5 : 1 zugunsten des Anisonium-Ion-Umlagerungsproduktes. Dafür sinkt natürlich die Ausbeute des durch Allyl-Umlagerung erhaltenen Phenols (95). Man erhält hier im Vergleich zu der Umsetzung mit Tetraphenylpyryliumsalz das Phenol 95 nur noch im Verhältnis 1 : 3 zu dem Phenol 49a.}

Bei der Reaktion dieses Pyryliumsalzes mit Nitromethan konnte auch ganz klar zwischen den Wegen A und B/D, die prinzipiell beide nach Schema 14 zur Bildung des 2,3,4,6-Tetra-

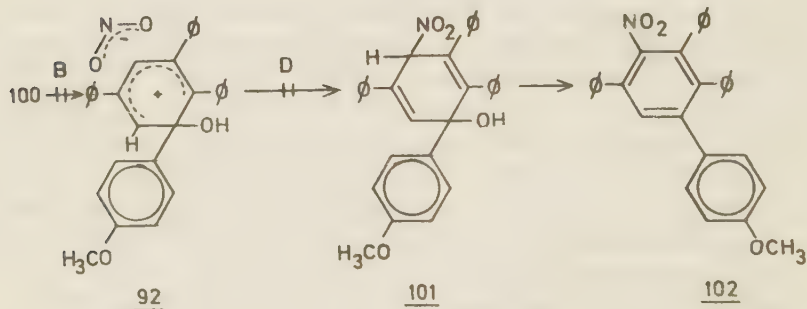
^{+) vgl. ⁵⁴⁾ S.732}

phenylnitrobenzols (48a) führen sollten, unterschieden werden.

Das hier erhaltene 2-(p-Methoxyphenyl)-3,4,6-triphenyl-nitrobenzol (99) kann nur aus einer 87 analogen Zwischenstufe 100 durch 1,2-Eliminierung von Wasser entstanden sein.

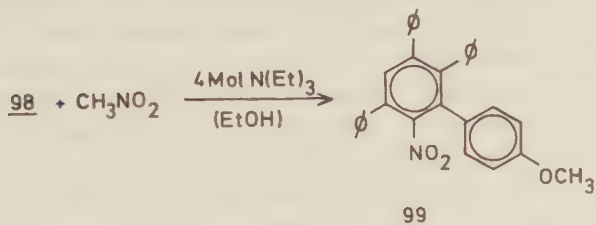


Nach dem 2. Weg über B und D^{*)} würde ein Nitrobenzol (102) entstehen. Dieses wurde aber eindeutig nicht erhalten.



^{*)} vgl. "selektive Solvatisierung"⁵⁷⁾. In dem Ionenpaar 92, in dem aus elektrostatischen Gründen das NO₂-Ion sicherlich so zum Carboniumion orientiert ist, daß die beiden O-Atome dem zentralen Phenylring am engsten benachbart sind, sollte der Effekt der selektiven Solvatisierung - der Bildung von H-Brücken des protonischen Lösungsmittels Äthanol zu den O-Atomen des Nitrit-Ions - nicht auftreten.

Setzt man das Pyryliumsalz (98) mit Nitromethan in Gegenwart von 4 Mol Triäthylamin um, erhält man das 2-Methoxyphenylbenzolderivat (99) in 79 %iger Ausbeute.



Die Struktur des nach Schema 16 erhaltenen Nitrobenzols ist damit eindeutig gesichert. Das Phenol 79 war bereits erhalten und seine Konstitution bewiesen worden. Zu klären blieb noch die Struktur der Verbindung 95.

Verbrennungsanalyse und Massenspektrum weisen eindeutig auf eine Verbindung mit der Summenformel $\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{O}_2$ hin. Im IR-Spektrum (in KBr) ist neben einer scharfen OH-Bande um 3540 cm^{-1} die Aryl-Methyl-Äther-Schwingung bei 1250 cm^{-1} zu erkennen.

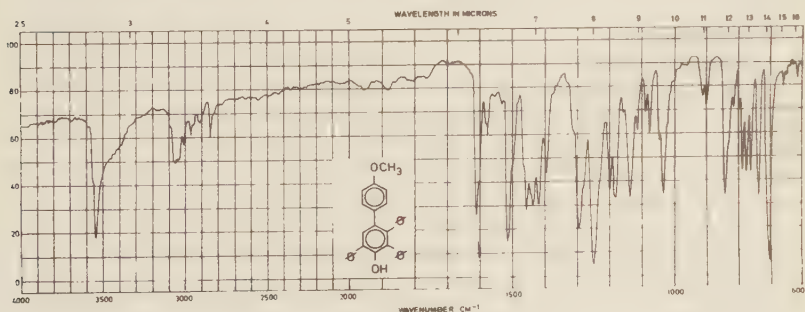


Abb.18 IR-Spektrum von 2,3,6-Triphenyl-4-(p-methoxyphenyl)-phenol (95) (KBr).

Bei der Oxydation der Substanz mit Cyanoferat(III) oder PbO_2 in benzolischer Lösung erhält man ein tiefblau gefärbtes Phenoxy-Radikal. Es mußte also ein 2,3,4,6-Tetraphenylphenol-

Derivat vorliegen.

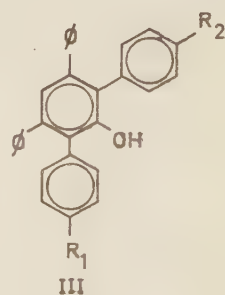
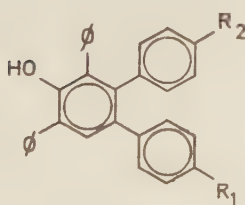
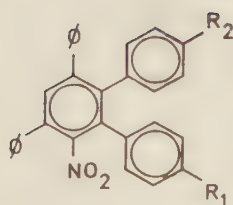
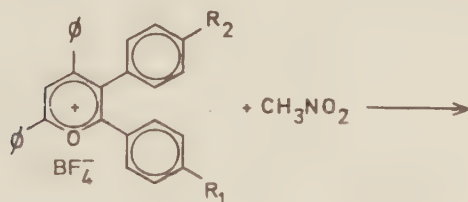
Da K.J.KRAFT⁵⁸⁾ bei der Oxydation von 2,6-Diphenyl-4-(p-methoxyphenyl)-phenol ebenfalls ein tiefblau gefärbtes Radikal erhielt, dagegen das von H.WACHE¹¹⁾ beschriebene 2,3,4-Triphenyl-6-(p-methoxyphenyl)-phenol eine rotbraune Phenoxyllösung ergibt, sollte die p-Anisylgruppe in 95 in 4-Stellung stehen.

Das in CCl_4 aufgenommene IR-Spektrum beweist die Annahme. Für die OH-Valenzschwingung findet man $\tilde{\nu}_{\text{OH}} = 3539 \text{ cm}^{-1}$. Wegen der starken Verdrillung der am C-Atom 4 stehenden p-Anisylgruppe bleibt die Bandenlage gegenüber 2,3,4,6-Tetraphenylphenol ($\tilde{\nu}_{\text{OH}} = 3539 \text{ cm}^{-1}$) unverschoben.

An Hand von Tabelle 6 werden noch einmal alle Produkte mit den jeweiligen Ausbeuten zusammengestellt, die bei der Nitromethankondensation mit den Tetraarylpyryliumsalzen in Gegenwart von 1 Mol Triäthylamin erhalten wurden.

Tabelle 6

Reaktionsprodukte aus Tetraarylporyliumsalzen und Nitromethan mit 1 Mol Triäthylamin



Ausbeute % d.Th.

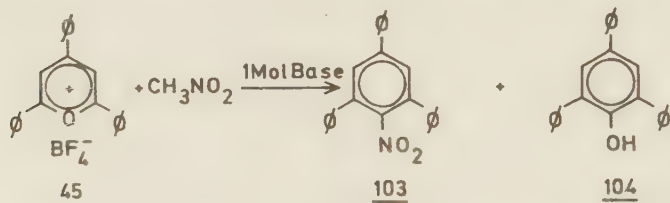
	R ₁	R ₂	I	II	III	Vers.Nr.
a	H	H	18,5	7,1	4,8	39
b	H	OCH ₃	1,6	ca19	ca18	33
c	OCH ₃	H	7,6	2,2	24,2	43

9.) Reaktion von 2,4,6-Triphenylpyryliumsalz und Nitromethan in Gegenwart von 1 Mol Base

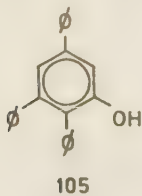
Die an den Tetraphenylpyryliumsalzen gefundenen Ergebnisse auf das Triphenylpyryliumsalz-System zu übertragen, schien aus präparativen Gründen besonders reizvoll:

Setzt man Triphenylpyryliumfluoborat wiederum in Äthanol mit Nitromethan und 1 Mol Triäthylamin (bez. auf Pyryliumsalz) um, erhält man 2,4,6-Triphenylnitrobenzol (103) in 22,7 %iger und das 2,4,6-Triphenylphenol (104) in 3,1 %iger Ausbeute.

Dagegen isoliert man in o-Dichlorbenzol als Lösungsmittel und mit Diisopropyläthylamin als Base nur noch Spuren an Nitrobenzol, während die Ausbeute an Phenol auf 19,8 % steigt.



Falls die Reaktion analog dem in Schema 14 angegebenen Mechanismus abläuft, sollte auch das noch unbekannte 2,3,5-Triphenylphenol (105) entstehen.

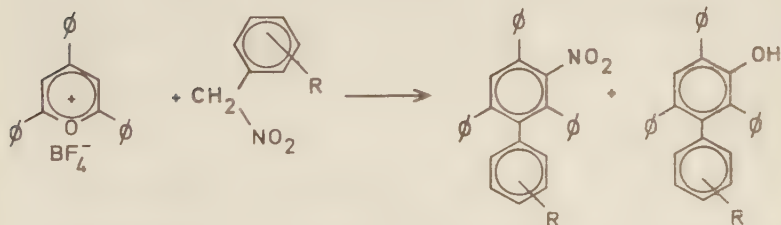


Beim Arbeiten sowohl in Äthanol als auch in o-Dichlorbenzol war im Dünnschichtchromatogramm neben 103 und 104 eine dritte Substanz zu erkennen. Der mengenmäßige Anteil kann aber nur sehr gering sein. Die Isolierung gelang nicht.

Nach der bisher üblichen Arbeitsweise²⁵⁾ wurde 2,4,6-Triphenylphenol vom Pyryliumsalz ausgehend in vier Stufen hergestellt, wobei die Phenolverkochung bestenfalls in 35-40 %iger Ausbeute verläuft. Die hier angegebene einstufige Synthese liefert eine ca 20 %ige Ausbeute und erscheint damit präparativ recht interessant.

Zusammenfassung

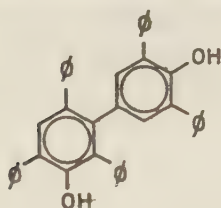
- 1.) Die von K.DIMROTH und H.WACHE gefundene Kondensation von 2,4,6-Triarylpyryliumsalzen mit Phenylnitromethan, die zu 2,3,4,6-Tetraarylnitrobenzolen und den entsprechenden Phenolen führt, wird auf substituierte Phenylnitromethane - p-Nitrophenylnitromethan und die beiden noch unbekannten Phenylnitromethane, p-Benzoyloxyphenylnitromethan und 3,5-Diphenyl-4-nitrophenylnitromethan - übertragen.



- 2.) Durch Änderung der Reaktionsbedingungen lassen sich sowohl die Phenole (hohe Temperatur, unpolares Lösungsmittel) als auch die Nitrobenzole (niedrige Temperatur, polares Lösungsmittel) als ausschließliche Reaktionsprodukte der Phenylnitromethankondensation erhalten.

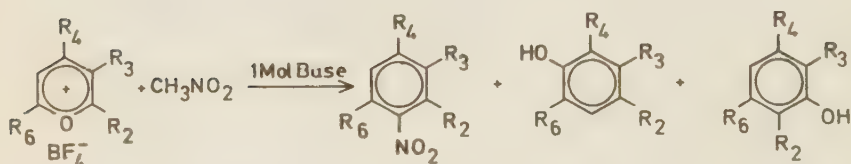
Die Strukturen der isolierten Verbindungen werden durch unabhängige Synthesen und IR-Spektren gesichert.

3.) Es wird 2,4,6-Triphenyl-3-(3',5'-diphenyl-4'-hydroxyphenyl)-phenol hergestellt und durch Oxydation in ein



stabiles Bis-Phenoxy-Radikal überführt. Eine exakte Entscheidung, ob das Dehydrierungsprodukt einen Triplett-Zustand oder ein Biradikal mit vollständig isolierten Radikalzentren darstellt, kann noch nicht getroffen werden.

4.) Aus Tetraarylpyryliumsalzen werden mit Nitromethan und äquivalenter Menge Base Nitrobenzole und jeweils zwei Phenole isoliert.



Es wird ein Mechanismus dieser neuartigen Reaktion angegeben, der die Bildung der Produkte erklärt.

5.) Bei der Nitromethankondensation von 2,4,6-Triphenylpyryliumsalz kann die Bildung von 2,4,6-Triphenylphenol zur Hauptreaktion gelenkt werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

=====

Vorbemerkung

Schmelzpunkte

wurden mit dem Heizmikroskop der Firma C. Reichert,
Wien bestimmt.

Verbrennungsanalysen

wurden bei Dr. O. Pfundt, Göttingen und Firma Beller,
Göttingen ausgeführt.

Die verschiedenen Spektren wurden mit folgenden
Geräten aufgenommen:

IR: Beckmann IR 4 und Perkin Elmer 421

UV: Cary 14

NMR: Varian S 60 A (TMS als innerer Standart)

ESR: Varian V 4501/A

Massenspektren: Atlas CH 4

Beschreibung der Versuche

1.) 3,5-Diphenyl-4-nitrobenzoesäurechlorid

37,3 mmol (11,9g) 3,5-Diphenyl-4-nitrobenzoesäure und
73 ml (ca 1 Mol) frisch destilliertes Thionylchlorid werden
7h am Rückfluß gekocht. Anschließend wird der Überschuß des
anorganischen Säurechlorids i.V. abdestilliert. Anreiben des
zähen, gelblich-braunen Öles mit Petroläther ergibt ein dichter,
nicht einheitliches Kristallisat, aus dem nach Heißeextraktion
mit Petroläther (70-80°) fast weiße Nadeln, die bei
95-96° schmelzen, erhalten werden.

Ausbeute: 11,70g (93,1% d.Th.) (Lit. keine Angabe)

Zweimaliges Umkristallisieren einer kleinen Probe aus Petrol-
äther ergibt schneeweiße Nadeln vom Schmelzpunkt 92,5-93,5°.
(Lit. 90,5°).

4,220 mg Substanz: 10,436 mg CO₂, 1,320 mg H₂O

4,286 mg Substanz: 0,144 ml N₂, 23,4°, 745,0 mm

C₁₉H₁₂N₂O₃ (337,76) Ber.: C 67,59 H 3,58 N 4,15

Gef.: 67,57 3,50 3,82

2.) 3,5-Diphenyl-4-nitrobenzylalkohol

Zur Lösung von 2,5 mMol (0,843g) 3,5-Diphenyl-4-nitrobenzoe-
säurechlorid in 5 ml wasserfreiem Dioxan wird unter Rühren
bei Zimmertemperatur eine Suspension von 15,3 mMol (0,578g)
Natriumboratan in 41 ml Dioxan getropft. Nach Zugabe des
Reduktionsmittels läßt man noch 3h bei Zimmertemperatur rüh-
ren, kühlt anschließend im Eisbad ab und hydrolysiert vor-
sichtig mit 2,5 ml Eiswasser, säuert mit einem Gemisch aus
2,5 ml konz. Salzsäure und 3,75 ml Eiswasser an und läßt wei-
tere 10h rühren.

Das Reaktionsgemisch wird 4mal mit je 50 ml Äther extrahiert,
der Ätherextrakt mit gesättigter Bicarbonat-Lösung, dann
3mal mit je 30 ml Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat ge-
trocknet und das Lösungsmittel i.V. abgezogen. Das zurück-
bleibende gelbe Öl wird mit 1 ml Äthanol verrieben, bis das
Gemisch homogen wird, dann mit soviel Petroläther (40-60°)
versetzt, bis eine weißliche Trübung auftritt. Durch Reiben
wird das Produkt zur Kristallisation gebracht und durch Zu-
satz von weiterem Petroläther gefällt. Nach Stehenlassen in
Eis werden 0,59g schwach gelbe Kristalle isoliert. Aus der
Mutterlauge gewinnt man weitere 0,22g gelblichen Benzylalko-
hol.

Schmelzpunkt nach Umkristallisieren aus Äthanol 118-119°

(weiße Nadeln)

Ausbeute: 0,71g (93,0% d.Th.)

(Bei 15-fachem Ansatz liefert die Vorschrift
90% d.Th.)

3,878 mg Substanz: 10,651 mg CO₂, 1,760 mg H₂O

3,835 mg Substanz: 0,156 ml N₂, 23,7°, 750,2 mm

C₁₉H₁₅NO₃ (305,32) Ber.: C 74,74 H 4,95 N 4,59

Gef.: 75,10 5,09 4,66

3.) 3,5-Diphenyl-4-nitrobenzylbromid

5 mMol (1,50g) 3,5-Diphenyl-4-nitrobenzylalkohol und 52,8 mMol (14,3g) frisch destilliertes Phosphortribromid werden bei 0° zusammengegeben und 14h bei 0° gerührt. Man läßt unter Rühren auf Zimmertemperatur erwärmen und rührt weitere 4h bei dieser Temperatur. Anschließend kühlt man auf -15° ab und zersetzt das überschüssige Phosphortribromid mit insgesamt 19,25 ml Äthanol, wobei ein schneeweißes, kristallines Produkt aus der ockerfarbenen Lösung ausfällt. Der Niederschlag wird abgetrennt und mit Äthanol gewaschen. 0,87g : F.P: 143°. Nach Einengen der Reaktionslösung erhält man weiteres Produkt, das aus Äthanol umkristallisiert, bei 143° schmilzt.

Ausbeute: 1,76g (95,6% d.Th.)

(Der 10-fache Ansatz liefert 93% d.Th.)

3,994 mg Substanz: 9,202 mg CO₂, 1,380 mg H₂O

4,084 mg Substanz: 0,126 ml N₂, 22,4°, 750,5 mm

7,041 mg Substanz: 2,50 mg AgNO₃, (0,607 mg Br/ml AgNO₃)

C₁₉H₁₄BrNO₂ (368,23) Ber.: C 61,97 Gef.: C 62,87

H 3,83 H 3,86

N 3,80 N 3,60

Br 21,70 Br 21,55

4.) Bis-3,5-diphenyl-4-nitrobenzyl-äther

In die Lösung von 2,88 mMol (0,755g) 3,5-Diphenyl-4-nitrobenzylalkohol in 25 ml Benzol wird 4h lang bei 5-7° HBr-Gas, anschließend bei 20° 5h lang Stickstoff geleitet. Die Reaktionslösung wird mit kalter gesättigter Bicarbonat-Lösung, darauf zweimal mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i.V. auf ca 5 ml eingengt.

Man chromatographiert an Silikagel mit Benzol als Eluierungsmittel, dampft das Lösungsmittel i.V. ab und zieht den rotbraunen, zähen Rückstand heiß mit Äthanol aus. Nach Abfiltrieren von den zurückbleibenden Schmierern und Einengen auf ca 10 ml Lösung kristallisiert nach mehreren Tagen 161mg gelblich gefärbtes Produkt aus. Durch Extraktion (Soxhlet-App.) und Umkristallisieren aus Äthanol werden fast weiße Kristalle erhalten, die bei 213-214° schmelzen.

Ausbeute: 139mg (16,3% d.Th.)

1,856 mg Substanz: 5,222 mg CO₂, 0,785 mg H₂O

2,597 mg Substanz: 0,104 ml N₂, 22,2°, 750,6 mm

C₃₈H₂₈N₂O₅ (592,62) Ber.: C 77,01 H 4,76 N 4,73

Gef.: 76,80 4,70 4,57

5.) 3,5-Diphenyl-4-nitrophenylnitromethan

Die folgende Reaktion muß unter völligem Lichtausschluß ausgeführt werden!

7,68 mMol (2,79g) 3,5-Diphenyl-4-nitrobenzylbromid werden in 200 ml über Calciumhydrid getrocknetem Äther gelöst und bei 25° zu einer Suspension von 52 mMol (8,0g) Silbernitrit (über P₄O₁₀ getrocknet) und einer Spatelspitze Calciumhydrid in 50 ml Äther während 1,5h getropft. Man läßt 25h bei Zimmertemperatur rühren, saugt vom anorganischen Salz ab, wäscht dieses gründlich mit Äther, engt das Filtrat zur Trockne ein und kristallisiert den Rückstand zweimal aus Äthanol um.

Schneeweiße, lange Nadeln, die bei 124-124,5° schmelzen.

Ausbeute: 1,96g (76,3% d.Th.)

4,209 mg Substanz: 10,490 mg CO₂, 1,585 mg H₂O

3,595 mg Substanz: 0,256 ml N₂, 19,7°, 745,8 mm

C₁₉H₁₄N₂O₄ (334,32) Ber.: C 68,25 H 4,22 N 8,38
Gef.: 68,02 4,21 8,14

Molekulargewicht: Massenspektrometrisch 334

6.) p-Benzoyloxybenzylbromid

Zu 150 mMol (31,8g) p-Tolylbenzoat, 150 mMol (26,7g) N-Brom-succinimid und 150mg Benzoylperoxid werden 150 ml CCl₄ (über K₂CO₃ getrocknet) gegeben und das Gemisch 2h am Rückfluß gekocht (vorsichtig aufheizen!). Nach dem Erkalten wird abgesaugt, das Succinimid mit ca 200 ml CCl₄ gewaschen, die Filtrate i.V. eingedampft und der kristalline Rückstand aus Petroläther (60-70°) umkristallisiert. Schneeweiße Nadeln. F.P: 109-111°, (F.P. Lit. 13): 108-111°

Ausbeute: 32,2g (73,7% d.Th.)

7.) p-Benzoyloxyphenylnitromethan

(Unter Lichtausschluß arbeiten!)

75 mMol (21,83g) p-Benzoyloxybenzylbromid werden in 500 ml Äther (über CaH₂ getrocknet) gelöst und binnen 1h zur Suspension von 300 mMol (46,2g) Silbernitrit und ca 200mg CaH₂ in 200 ml Äther unter kräftigem Rühren bei -10° getropft. Man läßt im Laufe von 1h auf 0° erwärmen, rührt 24h bei dieser Temperatur und anschließend 20h bei Zimmertemperatur, saugt vom anorganischen Salz ab, wäscht dieses gründlich mit Äther (ca 200 ml), dampft zur Trockne ein und kristallisiert aus Äthanol um.

Große, schneeweiße Blättchen, F.P: 109°

Ausbeute: 6,00g (31,1% d.Th.)

4,848 mg Substanz: 11,583 mg CO₂, 1,890 mg H₂O

4,948 mg Substanz: 0,243 ml N₂, 24,7°, 747,0 mm

C₁₄H₁₁NO₄ (257,24) Ber.: C 65,36 H 4,31 N 5,45

Gef.: 65,26 4,36 5,48

Molekulargewicht: Massenspektrometrisch 257

8a.) 2,4,6-Triphenyl-3-(p-nitrophenyl)-nitrobenzol
(Butylat-Verfahren)

10 mMol (3,96g) 2,4,6-Triphenyl-pyrylium-fluoborat und
10 mMol (1,82g) p-Nitrophenylnitromethan werden mit 100 ml
tert.-Butanol versetzt und zu der Suspension unter Rühren
bei Zimmertemperatur 10 ml einer 1m Kalium-tert.-butylat-
Lösung im Laufe von 10 min zugetropft. Hierbei löst sich
das suspendierte Pyryliumsalz fast vollständig auf; das
Reaktionsgemisch verfärbt sich rot-braun. Anschließend wer-
den 30 min am Rückfluß gekocht und heiß von wenig nicht um-
gesetztem Pyryliumsalz und KBF₄ (1,25g) abgesaugt. Das Fil-
trat wird i.V. eingedampft, der rot-braune ölige Rückstand
mit wenig Äthanol angerieben, wobei ein dichtes, schwachbraun
gefärbtes Kristallisat ausfällt. Man gewinnt 3,87g Rohpro-
dukt. Nach 5-maligem Umkristallisieren aus Eisessig erhält
man schwach-gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 266-266,5°
(Zersetzung).

Ausbeute: 2,07g (43,8% d.Th.)

3,963 mg Substanz: 11,064 mg CO₂, 1,640 mg H₂O

4,090 mg Substanz: 0,208 ml N₂, 22,3°, 751,8 mm

C₃₀H₂₀N₂O₄ (472,48) Ber.: C 76,26 H 4,27 N 5,93

Gef.: 76,37 4,63 5,82

Molekulargewicht: Massenspektrometrisch 472

Nach Eindampfen aller Mutterlaugen, Chromatographie des Rückstandes an Al_2O_3 (neutral, Akt. St. 1) mit Benzol/Chloroform (10:1) als Eluierungsmittel und Umkristallisieren des Eindampfrückstandes aus Eisessig werden 0,49g (11,1% d.Th.) 2,4,6-Triphenyl-3-(p-nitrophenyl)-phenol erhalten.
F.P: 244 - 245°.

8b.) 2,4,6-Triphenyl-3-(p-nitrophenyl)-nitrophenol

Abgeänderte Vorschrift des Butylatverfahrens.

Zur Suspension von 50 mMol (19,80g) 2,4,6-Triphenylpyryliumfluoborat und 50 mMol (9,11g) p-Nitrophenylnitromethan in 350 ml tert.-Butanol werden unter Rühren bei Zimmertemperatur 50 ml einer 1m Kalium-tert.-butylat-Lösung getropft. Anschließend werden 1,5h bei gleicher Temperatur gerührt, danach wird aufgeköcht. Nach 15 min Erhitzungsdauer werden einige Impfkristalle zugesetzt. Aus der rot-braunen Lösung fällt nach kurzer Zeit ein dichtes, gelblich gefärbtes Kristallisat aus. Nach weiteren 4h Kochen am Rückfluß werden nach Waschen mit 100 ml Benzol 19,55g schwach gelb gefärbte Kristalle isoliert. Aus diesen werden durch Heißeextraktion mit Äthanol/Chloroform (5:1) und anschließendem Umkristallisieren aus Eisessig 12,95g (F.P: 263 - 264,5°) des Nitrobenzols gewonnen. Das Butanol-Benzol-Filtrat wird eingeeengt, der rotbraune, schmierige Rückstand in wenig Benzol aufgenommen und an Silikagel chromatographiert. Die dunkel gefärbten Verunreinigungen bleiben auf der Säule haften, während das Nitrobenzol zusammen mit gelblichen Verunreinigungen mit Benzol (zum Schluß Benzol/Chloroform 5:1) eluiert werden kann. Erneute Chromatographie des Rückstandes an Al_2O_3 (neutral, Akt. St. 1) ergibt nach anschließendem Umkristallisieren des Rückstandes 1,85g Nitrobenzol vom Schmelzpunkt 263 - 265°.

Ausbeute: 14,80g (62,7% d.Th.)

Der Eindampfrückstand der zweiten Fraktion der Al_2O_3 -Chromatographie liefert nach Umkristallisieren aus Eisessig 70 mg (0,32% d.Th.) Phenolderivat.

8c.) 2,4,6-Triphenyl-3-(p-nitrophenyl)-nitrobenzol
(Triäthylamin-Verfahren)

10 mMol (3,96g) 2,4,6-Triphenyl-pyrylium-fluoborat und 10 mMol (1,82g) p-Nitrophenylnitromethan werden in 20 ml abs. Äthanol suspendiert und in die gerührte Mischung bei Zimmertemperatur 11 mMol (1,53 ml) Triäthylamin binnen 5 min getropft. Es wird 30 min bei Zimmertemperatur gerührt, anschließend die gleiche Zeit zum Sieden erhitzt. Nach Stehenlassen über Nacht im Eisschrank werden 2,05g Rohprodukt (F.P: 225-230°) erhalten, das nach Chromatographie an Al_2O_3 (neutral, Akt.St.1) und Umkristallisieren aus Eisessig schwach gelb gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 259 - 263° ergibt.

Ausbeute: 1,6g (33,9% d.Th.)

9a.) 2,4,6-Triphenyl-3-(p-nitrophenyl)-phenol
(Butylat-Verfahren)

Zu einer Mischung von 5 mMol (1,98g) 2,4,6-Triphenyl-pyrylium-fluoborat und 5 mMol (0,91g) p-Nitrophenylnitromethan in 50 ml tert.-Butanol tropft man unter Rühren bei Zimmertemperatur 5 ml einer 1 m Kalium-tert.-butylat-Lösung. Unter Rühren und Durchleiten von N_2 wird die rot-braune Reaktionslösung 20h am Rückfluß gekocht. Man engt ein und zieht den rot-braunen Rückstand in der Siedehitze mit 200 ml Benzol aus, filtriert heiß vom KBF_4 ab und dampft bis auf ca 5 ml Lösung ein. Man chromatographiert an Al_2O_3 (sauer, Akt.St.2) mit Benzol als Eluierungsmittel. Die erste gelbe Zone enthält alles Phenol. Man chromatographiert erneut wie oben und erhält nach zweimaligem Umkristallisieren aus Eisessig farblose Nadeln, die bei 244,5 - 245,5° schmelzen.

Ausbeute: 0,705g (31,8% d.Th.)

4,215 mg Substanz: 12,523 mg CO₂, 1,870 mg H₂O
 3,918 mg Substanz: 11,627 mg CO₂, 1,670 mg H₂O
 3,232 mg Substanz: 0,095 ml N₂, 25,7°, 739,0 mm
 3,932 mg Substanz: 0,104 ml N₂, 22,0°, 749,0 mm
 C₃₀H₂₁NO₃ (443,48) Ber.: C 81,24 H 4,77 N 3,16
 Gef.: 81,08 4,95 3,26
 80,99 4,77 3,03

Molekulargewicht: Massenspektrometrisch 443

9b.) 2,4,6-Triphenyl-3-(p-nitrophenyl)-phenol
 Diisopropyläthylamin/o-Dichlorbenzol-Verfahren

20 mMol (7,92g) 2,4,6-Triphenyl-pyrylium-fluoborat und
 20 mMol (3,64g) p-Nitrophenylnitromethan werden in 180 ml
 o-Dichlorbenzol (über CaH₂ dest.) suspendiert. Unter Rühren
 bei Zimmertemperatur werden binnen 5 min 20 mMol (3,38 ml)
 Diisopropyläthylamin zugetropft. Man läßt noch 15 min bei
 Zimmertemperatur, anschließend 20h bei 110° rühren. Nach Ab-
 kühlen saugt man das ausgefallene Diisopropyläthylammonium-
 fluoborat ab, wäscht dieses mit ca 50 ml Benzol und dampft
 die Filtrate i.V. möglichst weitgehend ein. Chromatographie
 an Silikagel und zweimaliges Umkristallisieren aus Äthanol/
 Benzol (ca 50:1) ergibt schwach gelbliche Nadeln vom Schmelz-
 punkt 243 - 245°.

Ausbeute: 2,67g (30,1% d.Th.)

Aus der Mutterlauge isoliert man 180 mg (1,9% d.Th.) Nitro-
 benzol.

F.P: 264 - 265°

9c.) 2,4,6-Triphenyl-3-(p-nitrophenyl)-phenol

Diisopropyläthylamin/Toluol/o-Dichlorbenzol-Verfahren

10 mMol (3,96g) 2,4,6-Triphenyl-pyrylium-fluoborat und 10 mMol (1,82g) p-Nitrophenylnitromethan werden in 90 ml Toluol und 10 ml o-Dichlorbenzol suspendiert. Zur gerührten Mischung werden bei Zimmertemperatur 10 mMol (1,69 ml) Diisopropyl-äthylamin getropft. Nach 15 min Rühren bei Zimmertemperatur wird 8h am Rückfluß gekocht.

Aufarbeitung wie unter 9b.)

Ausbeute: 1,66g (37,4% d.Th.)

F.P: 264,5 - 266°

Kein Nitrobenzol!

10.) Vergleichssubstanz 2,4,6-Triphenyl-3-(p-nitrophenyl)-nitrobenzol

a) 1,5-Dioxo-1,3,5-triphenyl-2-(p-nitrophenyl)-pentan

Zur Lösung von 32,1 mMol (7,73g) Phenyl-(p-nitrobenzyl)-keton in 350 ml Methanol werden 16 ml einer 1 m Natrium-methylat-Lösung gegeben. Die rot-violette Lösung versetzt man auf einmal mit einer Lösung von 32,1 mMol (6,70g) Benzalacetophenon in 90 ml Methanol und kocht die Mischung 35 min am Rückfluß. Nach zweimaligem Umkristallisieren des Rohproduktes aus Methanol erhält man schneeweiße Nadeln, die bei 213 - 214° schmelzen.

Ausbeute: 12,3g (85,2% d.Th.)

3,996 mg Substanz: 11,353 mg CO₂, 1,880 mg H₂O

4,159 mg Substanz: 0,114 ml N₂, 22,4°, 751,8 mm

C₂₉H₂₃NO₄ (449,48) Ber.: C 77,49 H 5,16 N 3,12

Gef.: 77,59 5,26 3,14

b) 2,4,6-Triphenyl-3-(p-nitrophenyl)-pyryliumchloroferrat
10 mMol (4,49g) Diketon werden in der Siedehitze in 20 ml
Eisessig/Acetanhydrid (1,5:3,5) gelöst. Die klare Lösung
versetzt man mit 15 mMol (4,05g) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in kleinen Por-
tionen. Während der Zugabe des Eisenchlorids wird kräftig
gerührt; nach beendeter Zugabe wird noch 10 min nachgekocht.
Das braun-schwarze Reaktionsgemisch läßt man 20h bei Zimmer-
temperatur stehen. Nach Absaugen, Waschen mit 100 ml Äther/
Eisessig (4:1), dann mit 50 ml Äther erhält man 1,58g grün-
lich-braune Kristalle. Aus der Mutterlauge werden durch Zu-
satz von Äther weitere 0,66 g des Salzes isoliert. Nach zwei-
maligem Umfällen aus Aceton/Äther erhält man ockerfarbene
Kristalle, die sich zwischen $234 - 236^\circ$ zersetzen.

Ausbeute: 2,14g (34,1% d.Th.)

$\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{Cl}_4\text{FeNO}_3$ (628,14)

c) 2,4,6-Triphenyl-3-(p-nitrophenyl)-nitrobenzol
1,5 mMol (0,942g) 2,4,6-Triphenyl-3-(p-nitrophenyl)-pyrylium-
chloroferrat und 6 mMol (0,366g) Nitromethan werden in 2 ml
Äthanol suspendiert. Man gibt 6 mMol (0,863 ml) Triäthylamin
zu der Mischung und kocht 4,5h am Rückfluß. Nach dem Erkalten
nimmt man das Reaktionsgemisch in 100 ml Benzol auf, wäscht
4mal mit 10 ml 2 n H_2SO_4 , 3mal mit 20 ml H_2O , trocknet über
 Na_2SO_4 , dampft auf etwa 3 ml ein und chromatographiert an
Silikagel mit Benzol/Chloroform (10:1) als Eluierungsmittel.
Der gelblich gefärbte Eindampfrückstand ergibt nach erneuter
Chromatographie und Umkristallisieren aus Eisessig fast
farblose Nadeln vom Schmelzpunkt $266 - 267^\circ$. Der Mischschmelz-
punkt mit Produkt nach Versuch 8.) ist ohne Depression;
IR-Spektren und Rf-Werte stimmen überein.

Ausbeute: 0,380g (53,6% d.Th.)

11.) 2,4,6-Triphenyl-3-(p-hydroxyphenyl)-phenol

a) 2,4,6-Triphenyl-3-(p-aminophenyl)-anilin
4,0 mMol (1,89g) 2,4,6-Triphenyl-3-(p-nitrophenyl)-nitrobenzol werden in 100 ml Dioxan gelöst und nach Zugabe von 3 Spatelspitzen Raney-Nickel 3 Tage lang bei Zimmertemperatur und Normaldruck hydriert. Nach Abfiltrieren vom Katalysator, Eindampfen der Lösung und Kristallisieren des Rückstandes aus Äthanol/Benzol (5:1) erhält man schneeweiße Nadeln vom Schmelzpunkt 265 - 267°.

Ausbeute: 1,45g (87,9% d.Th.)

Zur Analyse wird noch zweimal umkristallisiert (F.P.: 267,5 - 268°)

4,060 mg Substanz: 13,180 mg CO₂, 2,120 mg H₂O

C ₃₀ H ₂₄ N ₂ (412,51)	Ber.: C 87,34	H 5,87
	Gef.: 88,60	5,84

Es wurde versucht, aus dem Diamin das 2,4,6-Triphenyl-3-(p-hydroxyphenyl)-phenol zu synthetisieren.

Dazu werden 2 mMol (0,815g) Diamin in 50 ml Eisessig/konz. Schwefelsäure (5:1,5) gelöst und unter Rühren bei 0 - 5° tropfenweise 7,32 mMol (0,625g) KNO₂ in 2 ml H₂O zugegeben (braun-grüne Lösung). Anschließend wird 10 min nachgerührt. Zur Zerstörung des überschüssigen Nitrits werden 5 mMol (0,486g) Amidosulfonsäure in 3 ml H₂O bei gleicher Temperatur zugeetropt; wiederum wird 10 min nachgerührt. Zur Verkokung wird die Lösung des Bis-diazoniumsalzes in ein siedendes Gemisch von 165 ml H₂O und 51 ml konz. H₂SO₄ getropft. Unter heftiger N₂-Entwicklung scheiden sich braune Schmier ab. Nach beendeter Zugabe wird 5 min nachgekocht. Sobald die Lösung sich auf Zimmertemperatur abgekühlt hat, werden die organischen Produkte mit Benzol extrahiert.

(3mal je 100 ml). Es wird mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung, dann mit H_2O gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (rot-braune, zähe Schmiere) wird in wenig Benzol aufgenommen und an Silikagel chromatographiert. Die Reinigung war erfolglos; es konnten keine definierten Substanzen isoliert werden.

Behandeln des Gemisches mit Acetanhydrid/ NaOAc und Säulen-chromatographie des erhaltenen Produktes führte zu demselben negativen Ergebnis.

b) 2,4,6-Triphenyl-3-(p-aminophenyl)-phenol

3,12 mMol (1,38g) 2,4,6-Triphenyl-3-(p-nitrophenyl)-phenol werden in 100 ml Dioxan gelöst und nach Zugabe von 2 Spatel-spitzen Raney-Nickel 4h bei Zimmertemperatur und Normal-druck hydriert. Nach Aufarbeitung (vgl. Vers 11a) und Um-kristallisieren aus Äthanol/Benzol (5:1) lassen sich rein-weiße Kristalle, die zwischen $254 - 256^\circ$ schmelzen, iso-lieren.

Ausbeute: 1,13g (87,6% d.Th.)

3,957 mg Substanz: 12,623 mg CO_2 , 2,045 mg H_2O

3,590 mg Substanz: 0,116 ml N_2 , $22,5^\circ$, 750,5 mm

$\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{NO}$ (413,49) Ber.: C 87,14 H 5,61 N 3,39

Gef.: 87,06 5,79 3,68

c) 2,4,6-Triphenyl-3-(p-nitrophenyl)-anisol

5 mMol (2,22g) Nitrophenol werden in 250 ml Äther und 5 ml Methanol suspendiert, 20 mMol ätherische Diazomethanlösung zugesetzt und 5 Tage bei Zimmertemperatur gerührt. Der Über-schuß von CH_2N_2 wird mit wenigen Tropfen Essigsäure zer-stört, die Ätherlösung eingedampft, der gelblich-weiße Rückstand in Benzol aufgenommen und an Al_2O_3 (bas. Akt.St.II) chromatographiert (kleine, kurze Säule). Das erste Eluar enthält alles Anisol.

Zweimaliges Umkristallisieren aus Äthanol/Benzol liefert 1,36g Anisol vom Schmelzpunkt $260,5 - 261,5^{\circ}$ (ab 257° Kristallumwandlung zu langen, büschelförmig angeordneten Kristallen).

Das nicht umgesetzte Phenol bleibt auf der Chromatographiesäule haften und wird mit Methanol/Benzol (1:1) eluiert. Man gewinnt 0,76g zurück. Schmelzpunkt nach Umkristallisieren aus Äthanol/Benzol $244 - 245^{\circ}$. Für die Ausbeute an Anisol berechnet man (auf umgesetztes Phenol bezogen) 90,3% d.Th.

4,819 mg Substanz: 14,317 mg CO_2 , 2,230 mg H_2O

4,629 mg Substanz: 0,132 ml N_2 , $24,8^{\circ}$, 754,0 mm

$\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{NO}_3$ (457,50) Ber.: C 81,38 H 5,07 N 3,06

Gef.: 81,08 5,18 3,23

Molekulargewicht: Massenspektrometrisch 457

d) 2,4,6-Triphenyl-3-(p-acetoxyphenyl)-phenolacetat

20 mMol (9,15g) Nitroanisol werden in 250 ml Dioxan gelöst und nach Zugabe von ca 4g Raney-Nickel 48h bei Zimmertemperatur und 100atm Druck im Autoklaven hydriert. Nach Abfiltrieren vom Katalysator und Eindampfen zur Trockne wird das Rohaminoanisol in 280 ml Eisessig gelöst und zwischen 70 und 50° mit 60 ml konz. H_2SO_4 versetzt. Im Eisbad wird auf 0° abgekühlt und zwischen 0 und $+5^{\circ}$ werden 1,972g (22 mMol) KNO_2 gelöst in 25,6 ml Wasser zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird 30 min bei gleicher Temperatur nachgerührt, der Nitritüberschuß mit 1,842g (20 mMol) Amidosulfonsäure gelöst in 22,4 ml H_2O zerstört, anschließend 10 min nachgerührt. Verkochung: 520 ml Wasser und 150 ml konz. H_2SO_4 werden zum Sieden erhitzt. In die siedende Schwefelsäure wird die Diazoniumsalzlösung langsam eingetropft (das abdestillierte Wasser wird immer wieder nachgefüllt!). Nach vollständigem Zusatz des Diazoniumsalzes (ca 45 min) wird 3 min nachgekocht, das entstandene Produkt nach Abkühlen der Reaktionslösung mit Benzol erschöpfend extrahiert (4mal 150 ml Benzol), mit 2 n Sodalösung, dann mit Wasser neutral gewaschen, mit Na_2SO_4

getrocknet, und der Benzolextrakt eingedampft.

Das zurückbleibende gelblich-braune Öl wird zur Ätherspaltung in 100 ml Methylenchlorid (über CaH_2 dest.) aufgenommen und bei -70° mit 1,76 ml (17,5 mMol) Bortribromid auf einmal versetzt. Man läßt 2h bei -70° und 24h bei Zimmertemperatur rühren, verdünnt mit 100 ml Äther und versetzt im Scheidetrichter mit 30 ml 2 n NaOH, dann mit der gleichen Menge 2 n H_2SO_4 , schüttelt jeweils 5 min kräftig durch, trennt die wässrige Phase ab, wäscht mit Wasser neutral, trocknet mit Na_2SO_4 und dampft im Vakuum zur Trockne ein (gelblich-braunes kristallines Produkt).

Zur Überführung in das Diacetat versetzt man mit 150 ml (ca 1,35 Mol) Acetanhydrid und 2g frisch geschmolzenem Natriumacetat, kocht 2h am Rückfluß und gibt heiß unter Rühren in 240 ml Wasser. Man läßt zur Hydrolyse 2h bei Zimmertemperatur stehen. Durch Anreiben wird das ölige Produkt zur Kristallisation gebracht. Nach Absaugen und Waschen mit ca 50%iger Essigsäure wird einmal aus Eisessig umkristallisiert, das schwach gelb gefärbte Kristallinat über KOH getrocknet, in wenig Benzol aufgenommen und an Silikagel chromatographiert. Die erste gelblich gefärbte Zone enthält alles Diacetat. Zweimalige Kristallisation des Eindampfrückstandes aus Äthanol liefert 1,43g Diacetat (14,4% d.Th. bez. auf Nitroanisol) vom Schmelzpunkt $211 - 212^\circ$ (eng verfilzte schneeweiße Nadeln).

4,414 mg Substanz: 13,250 mg CO_2 , 2,085 mg H_2O

4,005 mg Substanz: 12,010 mg CO_2 , 1,895 mg H_2O

$\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{O}_4$ (498,55) Ber.: C 81,91 H 5,26

Gef.: 81,92 5,27

81,82 5,28

e) 2,4,6-Triphenyl-3-(p-hydroxyphenyl)-phenol

498 mg (1 mMol) 2,4,6-Triphenyl-3-(p-acetoxyphenyl)-phenol-acetat werden in 40 ml Äthanol und 100 ml frisch bereiteter 0,5 n äthanolischer KOH suspendiert. Man kocht 2h unter Stick-

stoff am Rückfluß, dampft die gelbe Lösung zur Trockne ein, versetzt mit 30 ml 2 n H_2SO_4 und extrahiert die organischen Anteile erschöpfend mit Benzol (3mal 50 ml). Die organische Phase wird mit Wasser neutral gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird in wenig Benzol/Essig-ester (10:1) aufgenommen und an 50g Silikagel chromatografiert. Die erste gelbe Zone enthält alles Phenol. Der kristalline Eindampfrückstand wird einmal aus Petrol-äther (70 - 80°)/Äthanol (4:1) umkristallisiert. Man erhält schneeweiße Nadeln, die zwischen 231 und 233° schmelzen und hartnäckig Äthanol festhalten, das nur nach mehrstündigem Erhitzen im Ölpumpenvakuum bei siedendem Eisessig zu entfernen ist (die Kristalle werden dann trüb).

Ausbeute: 390 mg (94,1% d.Th.)

4,383 mg Substanz: 13,938 mg CO_2 , 2,095 mg H_2O

$\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (414,48)	Ber.: C 89,93	H 5,35
	Gef.: 89,79	5,35

Molekulargewicht: Massenspektroskopisch 414

12a.) 2,4,6-Triphenyl-3-(3',5'-diphenyl-4'-nitrophenyl)-nitrobenzol

Zur Suspension von 1,495 mmol (592 mg) 2,4,6-Triphenyl-pyrylium-fluoborat und 1,495 mmol (500 mg) 3,5-Diphenyl-4-nitrophenylnitromethan in 20 ml tert.-Butanol werden tropfenweise unter Rühren bei Zimmertemperatur binnen 5 min 1,5 ml einer 1 m Kalium-tert.-butylat-Lösung gegeben. Dabei verfärbt sich das Reaktionsgemisch tiefrot. Es wird 40 min bei 30°, anschließend 30 min unter Kochen am Rückfluß gerührt. Die inzwischen schmutzig-gelb gewordene Lösung wird heiß filtriert, der weiße Rückstand mit 35 ml Benzol gewaschen (0,20g KBF_4), das Filtrat i.V. eingedampft und das zurückbleibende gelbe, zähe Öl an Silikagel, dann an Al_2O_3 (neutral, Akt. St.1) mit Benzol als Eluierungsmittel chromatographiert. Nach Umkristal-

lisieren des gewonnenen Produktes aus Äthanol/Eisessig isoliert man weiße Nadeln, die bei 290 - 291,5° schmelzen.

Ausbeute: 0,600g (64,3% d.Th.)

4,050 mg Substanz: 11,973 mg CO₂, 1,670 mg H₂O

3,695 mg Substanz: 0,145 ml N₂, 23,3°, 743,8 mm

C₄₂H₂₈N₂O₄ (624,66) Ber.: C 80,75 H 4,52 N 4,48

Gef.: 80,68 4,61 4,44

Molekulargewicht: Massenspektroskopisch 626 ± 2

12b.) 2,4,6-Triphenyl-3-(3',5'-diphenyl-4'-nitrophenyl)-nitrobenzol

2,54 mMol Pyryliumsalz und 2,54 mMol 3,5-Diphenyl-4-nitrophenylnitromethan in 30 ml Amylenhydrat werden mit 2,54 ml 1m-K-amylat-Lösung versetzt. Anschließend 7h unter Rückfluß gekocht. Aufarbeitung wie unter Versuch 12a.

Schmelzpunkt: 290 - 291°

Ausbeute: 0,330g (54% d.Th.)

13.) 2,4,6-Triphenyl-3-(3',5'-diphenyl-4'-aminophenyl)-anilin

1,84 mMol (1,15g) 2,4,6-Triphenyl-3-(3',5'-diphenyl-4'-nitrophenyl)-nitrobenzol werden in 100 ml Dioxan gelöst und nach Zugabe von 1g Raney-Nickel 4 Tage bei Zimmertemperatur und Normaldruck hydriert. Es wird vom Katalysator abfiltriert, dieser zweimal mit 50 ml Benzol ausgekocht, die Filtrate i.V. eingedampft, der Rückstand mit wenig Äthanol angerieben. Dabei werden schneeweiße Kristalle vom Schmelzpunkt 169 - 171° erhalten.

Ausbeute: 0,960g (92,4% d.Th.)

Zur Analyse wird einmal aus Äthanol/Benzol umkristallisiert.
Schmelzpunkt: 170,5 - 171,5°.

3,777 mg Substanz: 12,268 mg CO₂, 2,000 mg H₂O

3,354 mg Substanz: 0,168 ml N₂, 24,4°, 735,5 mm

C₄₂H₃₂N₂ (564,69) Ber.: C 89,33 H 5,71 N 4,96

Gef.: 88,83 5,92 5,06

Die Überführung des Diamins analog der Vorschrift Vers. Nr. 11b in das Diphenol (13) führte nicht zum Erfolg.

14.) 2,4,6-Triphenyl-3-(3',5'-diphenyl-4'-nitrophenyl)-phenol

Parallel nebeneinander werden sieben 5 mMol-Ansätze bearbeitet. Jeweils 5 mMol (1,98g) 2,4,6-Triphenyl-pyrylium-fluoborat und 5 mMol (0,91g) 3,5-Diphenyl-4-nitrophenylnitromethan werden in 40 ml o-Dichlorbenzol (über CaH₂ dest.) suspendiert und im Laufe von 3 min 5 mMol (0,845 ml) Diisopropyläthylamin unter Rühren bei Zimmertemperatur zugeotropft. Man rührt die bald klar werdende rotbraune Lösung 1h bei Zimmertemperatur, gibt dann den Reaktionskolben in ein 150° heißes Bad (nach wenigen Minuten entweichen nitrose Gase!) und rührt anschließend 20h bei 140°. Nun werden alle Ansätze vereinigt, über Nacht im Eisschrank stengelassen, das abgeschiedene Diisopropyläthylammoniumfluoborat wird abgesaugt und mit Benzol gewaschen. Die Filtrate werden im Ölpumpenvakuum eingedampft, der Rückstand wird in Benzol aufgenommen und zweimal an Silikagel chromatographiert (Benzol als Eluierungsmittel). Jeweils die erste rotbraune Zone enthält alles Phenol. Nach Eindampfen i.V. wird das rotbraune, zähe Öl durch Anreiben mit Äthanol zur Kristallisation gebracht und aus Äthanol/Benzol (6:1) umkristallisiert. Man erhält lange weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 229 - 230°.

Ausbeute: 8,36g (40,1% d.Th.)

4,000 mg Substanz: 12,398 mg CO₂, 1,760 mg H₂O
4,286 mg Substanz: 0,090 ml N₂, 25,7°, 739,0 mm
C₄₂H₂₉NO₃ (595,66) Ber.: C 84,68 H 4,91 N 2,35
Gef.: 84,54 4,92 2,35

Molekulargewicht: Massenspektroskopisch 595

15.) 2,4,6-Triphenyl-3-(3',5'-diphenyl-4'-nitrophenyl)-
anisol

13,4 mMol (7,98g) 2,4,6-Triphenyl-3-(3',5'-diphenyl-4'-nitrophenyl)-phenol werden in 700 ml Äther gelöst und 0,1 Mol ätherische Diazomethanlösung zugesetzt.

Man läßt 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen, setzt weitere 0,05 Mol CH₂N₂-Lösung und 20 ml Methanol zu; beläßt 12 Tage bei Zimmertemperatur. Das überschüssige CH₂N₂ wird mit Essigsäure zerstört, die Reaktionslösung filtriert und eingedampft, der kristalline Rückstand an Al₂O₃ (bas.Akt.St.1) chromatographiert (Benzol). Im ersten Eluat befindet sich das Anisol, das, zur Trockne gebracht, und aus Äthanol/Benzol (6:1) kristallisiert, bei 219 - 221° schmilzt.

Ausbeute: 6,10g (74,7% d.Th.)

4,004 mg Substanz: 12,371 mg CO₂, 1,880 mg H₂O
3,362 mg Substanz: 0,075 ml N₂, 24,0°, 754,0 mm
C₄₃H₃₁NO₃ (609,69) Ber.: C 84,70 H 5,13 N 2,30
Gef.: 84,30 5,25 2,54

Molekulargewicht: Massenspektroskopisch 609

16.) 2,4,6-Triphenyl-3-(3',5'-diphenyl-4'-aminophenyl)-
anisol

9,2 mMol (5,61g) Nitroanisol werden in 70 ml Dioxan gelöst, mit ca 2g Raney-Nickel versetzt und bei Zimmertemperatur und

Normaldruck hydriert; nach 4,5h war die berechnete Menge H_2 aufgenommen, es wird noch 1 Tag nachhydriert und wie üblich aufgearbeitet. Das Rohaminoanisol wird aus Äthanol/Benzol umkristallisiert. Man erhält weiße mikrokristalline Nadeln, die bei $194 - 195^{\circ}$ schmelzen.

Ausbeute: 5,07g (95,1% d.Th.)

Zur Analyse wird noch einmal aus Methylcyclohexan umkristallisiert. F.P.: $195 - 196^{\circ}$.

4,051 mg Substanz: 13,228 mg CO_2 , 2,060 mg H_2O

5,105 mg Substanz: 0,110 ml N_2 , $22,5^{\circ}$, 754,0 mm

$C_{43}H_{33}NO$ (579,70) Ber.: C 89,09 H 5,74 N 2,42

Gef.: 89,10 5,69 2,47

17.) 2,4,6-Triphenyl-3-(3',5'-diphenyl-4'-acetoxyphenyl)-anisol

8 mMol (4,64g) Aminoanisol werden in 160 ml Eisessig gelöst und unter Rühren mit 30 ml konz. H_2SO_4 versetzt. Anschließend wird auf $+8^{\circ}$ abgekühlt und zwischen $+8$ und $+10^{\circ}$ mit 12 mMol (1,02g) KNO_2 in 13 ml Wasser diazotiert. Dabei verfärbt sich die Lösung anfangs tiefgrün, zum Schluß rotbraun. Nach beendeter Zugabe wird 30 min bei der gleichen Temperatur nachgerührt, überschüssiges Nitrit mit 10 mMol (0,91g in 12 ml H_2O) Amidosulfonsäure zerstört, die rot-gelbe Lösung anschließend 10 min nachgerührt. Das Diazoniumsalz wird in einer siedenden Mischung aus 336 ml Wasser und 100 ml konz. H_2SO_4 verkocht. Nach Abkühlen wird das Rohphenol mit Benzol extrahiert (5mal 200 ml), der Extrakt mit $CaCl_2$ getrocknet und zur Trockne eingedampft.

Zur Überführung in das Acetat wird das Rohphenol in 50 ml Acetanhydrid gelöst, mit ca 1g frisch geschmolzenem Natriumacetat versetzt und 45 min am Rückfluß gekocht, anschließend

in 100 ml Wasser gegeben, 2h stehengelassen, das grau-braune Rohacetat abgesaugt, mit Wasser gewaschen, gut getrocknet (P_4O_{10}), in 10 ml Benzol aufgenommen und an Al_2O_3 (neutral, Akt.St.1) mit Benzol chromatographiert. Das erste gelbe und das folgende farblose Eluat werden eingedampft und aus Äthanol/Benzol (10:1) kristallisiert. 3,60g schwach gelb gefärbte Kristalle.

Das Dünnschichtchromatogramm zeigt neben dem Acetat Spuren eines zweiten Produktes an. Erneute Chromatographie und Umkristallisieren aus Eisessig ergibt farblose Kristalle, die bei $226,5 - 227^{\circ}$ schmelzen.

Ausbeute: 3,20g (64,2% d.Th.)

Zur Analyse wird 12h bei 120° im Ölpumpenvakuum getrocknet; dabei verfärbt sich das Acetat schwach rosa. Schmelzpunkt und DC sind unverändert.

4,089 mg Substanz: 13,009 mg CO_2 , 1,980 mg H_2O

$C_{45}H_{34}O_3$ (622,76) Ber.: C 86,79 H 5,50

Gef.: 86,82 5,41

18.) 2,4,6-Triphenyl-3-(3',5'-diphenyl-4'-hydroxyphenyl)-
anisol

4,59 mmol (2,86g) Acetat werden in 160 ml Äthanol und 73,6 ml frisch bereiteter 0,5 n KOH 1h unter Stickstoff am Rückfluß gekocht. Die gelb-grüne Lösung wird auf 100 ml eingengt und in 55 ml 2 n H_2SO_4 gegossen. Das gewonnene Rohphenol schmilzt - umkristallisiert aus Eisessig, dann aus Äthanol - bei $163,5 - 165^{\circ}$ (schneeweiße Blättchen).

Ausbeute: 2,53g (94,9% d.Th.)

4,178 mg Substanz: 13,627 mg CO_2 , 2,045 mg H_2O

$C_{43}H_{32}O_2$ (580,73) Ber.: C 88,94 H 5,56

Gef.: 89,00 5,48

19.) 2,4,6-Triphenyl-3-(3',5'-diphenyl-4'-acetophenyl)-phenolacetat

2,58 mMol (1,50g) "Phenol-Anisol" gelöst in 60 ml Methylenchlorid (über CaH_2 dest.) werden bei -70° mit 7,4 mMol (0,715 ml) Bortribromid versetzt. Man läßt 2h bei -70° , dann 24h bei Zimmertemperatur rühren, zersetzt unter kräftigem Umschütteln mit 10 ml 2 n NaOH, säuert nach 5 min mit 10 ml 2 n H_2SO_4 an, verdünnt mit 50 ml Äther, trennt die wässrige Phase ab, extrahiert diese mit 50 ml Äther, wäscht die vereinigten organischen Anteile mit Wasser neutral, trocknet über CaCl_2 und dampft zur Trockne ein.

Zur Überführung in das Diacetat löst man in 25 ml Acetanhydrid, versetzt mit ca 0,5g frisch geschmolzenem Natriumacetat, kocht 3h am Rückfluß, läßt unter Rühren heiß in 100 ml H_2O fließen, bringt das ölige Produkt durch Reiben mit dem Spatel zur Kristallisation, läßt 2h stehen, saugt ab, wäscht mit Wasser, trocknet und chromatographiert an Al_2O_3 (neutral, Akt. St. 1) mit Benzol/Essigester (10:1). Die erste farblose Zone ergibt nach Kristallisation aus Eisessig farblose Kristalle, die beim Erhitzen zwischen 204 und 206° zerfließen, dann wieder erstarrten und endgültig bei $214 - 215^\circ$ schmelzen.

Ausbeute: 1,37g (81,6% d.Th., auf Anisol bezogen)

4,041 mg Substanz: 12,496 mg CO_2 , 1,970 mg H_2O

$\text{C}_{46}\text{H}_{34}\text{O}_4$ (650,77) Ber.: C 84,90 H 5,27

Gef.: 84,39 5,45

Molekulargewicht: Massenspektroskopisch 648 ± 2

20.) 2,4,6-Triphenyl-3-(3',5'-diphenyl-4'-hydroxyphenyl)-phenol

a) 1 mMol (0,651g) Diacetat in 40 ml Äthanol unter Durchleiten von Stickstoff in der Siedehitze gelöst, mit 100 ml frisch

bereiteter 0,5 n Äthanolischer KOH versetzt, wird 1,5h unter Stickstoff-Atmosphäre am Rückfluß erhitzt. Man läßt 14h bei Zimmertemperatur stehen, dampft bis auf ca 10 ml ein, verdünnt mit 50 ml Benzol und säuert mit 50 ml 2 n H_2SO_4 an, trennt die wässrige Phase ab, extrahiert diese erschöpfend mit Benzol, trocknet mit Na_2SO_4 , dampft zur Trockne ein und kristallisiert zweimal unter Stickstoff aus Äthanol und jeweils 1 Tropfen Eisessig um. Man erhält schneeweiße Nadeln, die zwischen 182,5 und 183,5° schmelzen.

Ausbeute: 0,546g (96,3% d.Th.)

4,201 mg Substanz: 13,677 mg CO_2 , 2,000 mg H_2O

$C_{42}H_{30}O_2$ (566,70) Ber.: C 89,02 H 5,34

Gef.: 88,87 5,32

Molekulargewicht: Massenspektroskopisch 566

b) Arbeitet man unter Stickstoff und kristallisiert das Rondi-phenol wie unter 20a) um, so gelangt man auch ohne den Umweg über das Diacetat direkt aus dem "Phenol-Anisol" zu einem sehr sauberen Produkt. 0,775 mMol (0,45g) "Phenol-Anisol" in 20 ml Methylenchlorid werden mit 0,238 ml BBr_3 unter Durchleiten von N_2 , sonst genau wie in Vorschrift 19), gespalten. Man kristallisiert einmal aus Äthanol und 1 Tropfen Eisessig um.

Ausbeute: 0,400g (91% d.Th.)

DC, F.P. und IR-Spektren stimmen überein.

21.) 2,4,6-Triphenyl-3-(p-benzoyloxyphenyl)-nitrobenzol

a) Butylat-Verfahren

Zu 5 mMol (1,98g) 2,4,6-Triphenyl-pyrylium-fluoborat und 5 mMol p-Benzoyloxyphenylnitromethan in 50 ml tert.-Butanol werden unter Rühren bei Zimmertemperatur 5 ml einer 1 m K-tert.

butylatlösung binnen 5 min zugetropft; anschließend wird 1,5h am Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen, Absaugen, Waschen mit Äthanol (10 ml) isoliert man 2,3 g fast weißes, kristallines Produkt. Heißeextraktion mit Benzol liefert nach Umkristallisieren aus Äthanol/Benzol (3:1) das Nitrobenzol in Form von weißen, mikrokristallinen Nadeln vom Schmelzpunkt 241,5 - 242°.

Ausbeute: 1,03g (37,6% d.Th.)

Der Extraktionsrückstand (KBF_4) war vollkommen löslich in Wasser, enthielt also keine organischen Bestandteile. Aus der Mutterlauge der Reaktionslösung konnten nach Aufarbeitung (Eindampfen, Chromatographie, Kristallisation) nur noch Spuren an Nitrobenzol isoliert werden. Das zusätzlich zu dem Nitrobenzolderivat erwartete 2,4,6-Triphenyl-3-(p-benzoyloxyphenyl)-phenol konnte auch durch qualitative Dünnschichtuntersuchungen nicht nachgewiesen werden.

4,269 mg Substanz: 12,699 mg CO_2 , 1,745 mg H_2O

5,492 mg Substanz: 0,120 ml N_2 , 26,3°, 749,0 mm

$\text{C}_{37}\text{H}_{25}\text{NO}_4$ (547,58) Ber.: C 81,15 H 4,60 N 2,56

Gef.: 81,18 4,57 2,46

Molekulargewicht: Massenspektroskopisch 547

b) Diisopropyläthylamin-Verfahren

10 mMol (3,96g) Pyryliumsalz und 10 mMol (2,57g) Phenylnitromethan-Derivat in 50 ml abs. Äthanol werden unter Rühren bei Zimmertemperatur mit 10 mMol (1,69 ml) Diisopropyläthylamin binnen 5 min versetzt. Die rot-braune Lösung wird 10 min bei Zimmertemperatur gerührt und 45 min am Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen werden 2,2g gelb-grünes, nach Umfällen aus Acetonitril/Äther 2,10g (theoret. 2,18g) farbloses Diisopropyläthylammoniumfluoborat erhalten. Alle Fil-

trate werden vereinigt, i.V. eingedampft, in Benzol aufgenommen und an Al_2O_3 (neutral, Akt. St. 1) mit Benzol chromatographiert. Die erste farblose bis schwach gelblich gefärbte Zone enthält das Nitrobenzol. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein gelbes Öl zurück, das durch Anreiben mit Äthanol zur Kristallisation gebracht wird. Umkristallisation aus Äthanol/Benzol liefert schneeweiße Nadeln, die zwischen $240,5 - 241,5^\circ$ schmelzen.

Ausbeute: 0,95g (17,4% d.Th.)

22.) 2,4,6-Triphenyl-3-(p-hydroxyphenyl)-nitrobenzol

1 mMol (0,547g) Benzoat wird in 35 ml Äthanol suspendiert. 8 ml 0,5 n äthanolische KOH zugesetzt und 45 min am Rückfluß gekocht, wobei sich die Lösung gelb-orange verfärbt. Nach Abkühlen wird in 8 ml 2n H_2SO_4 gegeben, mit 8 ml Wasser verdünnt und das ausgefallene Hydroxyphenylnitrobenzol mit Benzol extrahiert (4mal 50 ml). Der Extrakt wird mit Wasser, Bicarbonatlösung und wiederum mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet, eingengt und an Silikagel mit Benzol/Essigester (5:1) chromatographiert. Der Eindampfdruckstand (farbloser Schaum) wird aus Petroläther ($70 - 80^\circ$) / Äthanol (5:1) kristallisiert. Man erhält hellgelbe Kristalle, die sehr hartnäckig Lösungsmittel (Äthanol) eingeschlossen halten, das erst nach 5stündigem Trocknen im Ölpumpenvakuum bei 137° zu entfernen ist, wobei die hellgelben, wohlausgebildeten Nadeln zu einem schneeweißen Pulver verwittern.^{*)}

Schmelzpunkt: $221 - 222^\circ$

Ausbeute: 0,403g (90,9% d.Th.)

4,204 mg Substanz: 12,520 mg CO_2 , 1,785 mg H_2O
5,288 mg Substanz: 0,139 ml N_2 , 26,7[°], 749,0 mm
 $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{NO}_3$ (443,48) Ber.: C 81,24 H 4,77 N 3,16
Gef.: 81,29 4,75 2,95

Molekulargewicht: Massenspektroskopisch 443

^{*)} Das Austreten des Äthanols ist durch Änderung der OH-Valenzschwingung im IR-Spektrum zu verfolgen.

23.) 2,4,6-Triphenyl-3-(p-methoxyphenyl)-nitrobenzol

0,298 mMol (132 mg) Hydroxyphenyl-nitrobenzol werden in 10 ml Äther und 1 ml Methanol gelöst und mit 30 mMol ätherischer Diazomethanlösung versetzt. Nach 5 Tagen Stehenlassen bei Zimmertemperatur wird der Überschuß an CH_2N_2 mit Essigsäure zerstört, die ätherische Lösung eingedampft, der Rückstand an Al_2O_3 (bas.Akt.St.1) mit Benzol als Eluierungsmittel chromatographiert. Nach Umkristallisieren aus Äthanol/Benzol erhält man schneeweiße Kristalle vom Schmelzpunkt 238,5 - 239,5°.

Ausbeute: 124 mg (91,1% d.Th.)

Zur Analyse wird noch einmal aus Methylcyclohexan umkristallisiert.

F.P.: 239 - 240° (teilweise Zersetzung)

4,151 mg Substanz: 12,356 mg CO_2 , 1,900 mg H_2O

4,819 mg Substanz: 0,135 ml N_2 , 24,0°, 744,0 mm

$\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{NO}_3$ (457,50) Ber.: C 81,38 H 5,07 N 3,06

Gef.: 81,21 5,10 3,25

24.) Vergleichssubstanz 2,4,6-Triphenyl-3-(p-methoxyphenyl)-nitrobenzol

a) p-Methoxybenzyl-phenyl-ke-ton wurde nach Literatur-Zitat 59) hergestellt.

b) 1,5-Dioxo-1,3,5-triphenyl-2-(p-methoxyphenyl)-pentan 24 mMol (5,43g) 4'-Methoxy-desoxybenzoin gelöst in 90 ml Methanol werden auf einmal mit 12 ml frisch bereiteter 1 m Natriummethylat-Lösung versetzt. Zu der gelben Lösung werden auf einmal 24 mMol (5,00g) Benzalacetophenon gelöst in 70 ml Methanol gegeben und 1h am Rückfluß gekocht. Aus der Reaktionslösung kristallisiert nach 12stündigem Stehen

im Eisschrank 6,85g schneeweißes Produkt aus (F.P.: 137,5 - 139°). Die Mutterlauge wird eingedampft, der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Man erhält weitere 2,50g des Diketons (F.P.: 138 - 139°).

Ausbeute: 9,35g (89,7% d.Th.)

Zur Analyse wird ein kleiner Anteil noch einmal aus Äthanol umkristallisiert. Schmelzpunkt: 138,5°.

4,018 mg Substanz: 12,222 mg CO₂, 2,140 mg H₂O

C ₃₀ H ₂₆ O ₃	(434,51)	Ber.: C 82,92	H 6,03
		Gef.: 83,02	5,95

c) 2,4,6-Triphenyl-3-(p-methoxyphenyl)-pyrylium-fluoborat. 15 mMol (6,52g) Diketon und 16,5 mMol (5,45g) Triphenyl-carboniumfluoborat werden in 40 ml Eisessig gelöst. Man kocht 1h am Rückfluß, läßt über Nacht im Eisschrank stehen und vervollständigt die Fällung des Pyryliumsalzes durch Versetzen mit Äther. Nach Umfällen des Rohpyryliumsalzes aus Aceton/Äther werden gelb-orange Kristalle erhalten.

Ausbeute: 3,90g (51,8% d.Th.)

C₃₀H₂₃BF₄O₂ (502,33)

d) 2,4,6-Triphenyl-3-(p-methoxyphenyl)-nitrobenzol. 10 mMol (5,02g) Pyryliumsalz suspendiert in 35 ml abs. Äthanol werden mit 40 mMol (2,17 ml) Nitromethan, dann unter Rühren bei Zimmertemperatur mit 40 mMol (5,56 ml) Triäthylamin im Laufe von 10 min versetzt. Man kocht 1,5h am Rückfluß, läßt 22h stehen und saugt 2,30g schwach gelblich gefärbte Kristalle ab, aus denen nach Chromatographie an Silikagel mit Benzol und Umkristallisieren aus Äthanol/Benzol (50:1) weiße Blättchen vom Schmelzpunkt 240 - 240,5° erhält.

Der Mischschmelzpunkt mit dem nach Versuch 23) hergestellten Produkt ist ohne Depression ($239 - 240^{\circ}$), im Dünnschichtchromatogramm zeigen die Substanzen gleichen RF-Wert, die IR-Spektren stimmen überein.

Ausbeute: 2,21g (48,3% d.Th.)

Aus den braunen Schmierern des Eindampfrückstandes der Reaktionslösung lassen sich keine definierten anderen Produkte mehr gewinnen.

25.) 2,4,6-Triphenyl-3-(p-benzoyloxyphenyl)-phenol

5 mMol (1,98g) Triphenylpyrylium-fluoborat und 5 mMol (1,29g) p-Benzoyloxyphenylnitromethan werden in 45 ml o-Dichlorbenzol suspendiert und zu der gerührten Mischung bei Zimmertemperatur 5 mMol (0,845g) Diisopropyläthylamin getropft. Man rührt 45 min bei gleicher Temperatur, bringt dann den Kolben in ein 140° heißes Ölbad und läßt 16h bei dieser Temperatur reagieren. Nach ca 5 min ist eine starke Entwicklung nitroser Gase zu bemerken.

Nach beendeter Reaktion destilliert man das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum ab, bringt das zurückbleibende gelbe Öl mit Äthanol/Petroläther zur Kristallisation, saugt ab (1,30g gelblich-braun gefärbtes Rohprodukt), chromatographiert an Silikagel mit Benzol als Eluierungsmittel und gewinnt nach Umkristallisation des Eindampfrückstandes aus Äthanol weiße, an der Oberfläche seidenglanzende Kristalle vom Schmelzpunkt $230 - 231^{\circ}$.

Ausbeute: 0,70g (27,0% d.Th.)

3,999 mg Substanz: 12,552 mg CO_2 , 1,805 mg H_2O

$\text{C}_{37}\text{H}_{26}\text{O}_3$ (518,58) Ber.: C 85,69 H 5,05

Gef.: 85,64 5,05

Molekulargewicht: Massenspektroskopisch 517 $\pm$ 1

26.) Vergleichssubstanz 2,4,6-Triphenyl-3-(p-hydroxy-phenyl)-phenol

Zur Suspension von 0,6 mMol (311 mg) Benzoat in 30 ml Äthanol gibt man 15 ml 0,5 n äthanolische KOH, kocht 1h am Rückfluß, läßt abkühlen und gibt in 15 ml 2 n H_2SO_4 , verdünnt mit 50 ml Wasser, extrahiert das Diphenol 3mal mit je 50 ml Benzol, wäscht die benzolische Lösung mit Bicarbonat, dann mit Wasser, trocknet über $CaCl_2$, dampft i.V. ein und chromatographiert an Silikagel mit Benzol/Essigester (10:1) als Eluierungsmittel. Die erste Zone enthält alles Phenol. Der Eindampfrückstand wird aus Petroläther (70-80°)/Äthanol (4:1) umkristallisiert. Die erhaltenen schneeweißen Nadeln schmelzen bei 231 - 233°.

Ausbeute: 236 mg (94,9% d.Th.)

Der Mischschmelzpunkt mit der gleichen nach Vers. 11e) hergestellten Substanz ist ohne Depression (230 - 232°). Das Dünnschichtchromatogramm zeigt gleiche RF-Werte, die IR-Spektren stimmen überein.

Das Diacetat, analog Vers. 11e) hergestellt, stimmt in allen Eigenschaften mit dem in 11e) beschriebenen Produkt überein. (Ausbeute: 90% d.Th.)

27.) 3,5-Diphenyl-4-methoxyanilin-hydrochlorid

80 mMol (24,64g) Methoxynitrobenzol werden in 250 ml Dioxan gelöst und mit Raney-Nickel als Katalysator (ca 5g) bei Zimmertemperatur und Normaldruck hydriert. Nach 5h war die berechnete Menge H_2 aufgenommen worden; es wird noch 10h nachhydriert, vom Katalysator abfiltriert, dieser gründlich mit Benzol gewaschen und die Filtrate eingedampft. Es hinterbleibt ein gelb gefärbtes zähes Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Man nimmt deshalb in 300 ml trockenem Äther auf und leitet 10 min trockenes

HCl-Gas ein. Dabei fällt augenblicklich das Anilinhydrochlorid aus. Zersetzungsbereich: 195 - 200°.

Ausbeute: 20,7g (83,0% d.Th.)

$C_{19}H_{18}ClNO$ (311,78)

28.) 3,5-Diphenyl-4-methoxybenzonitril

25 mMol (7,80g) Anilin-hydrochlorid werden in 50 ml Eisessig und 30 ml Wasser gelöst, man gibt 4 ml konz. H_2SO_4 hinzu und erwärmt auf 70°, kühlt schnell unter Rühren im Eisbad ab und diazotiert in Suspension mit 42,5 mMol (3,0g) Natriumnitrit gelöst in 25 ml Wasser bei +10°. Nach Zugabe des Nitrits werden 5 min nachgerührt, dann 20 mMol (2,0g) Amidosulfonsäure in 30 ml Wasser tropfenweise zugesetzt, die Diazoniumsalzlösung filtriert und langsam (innerhalb 30 min) bei Zimmertemperatur unter Rühren in die Katalysatorlösung eingetropft (Abzug!).

Katalysator: 30 mMol (7,5g) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ in 100 ml Wasser und 150 mMol (9,8g) KCN in 150 ml Wasser werden unmittelbar vor der Reaktion zusammengegeben und 150 mMol (12,6g) Natriumbicarbonat zugesetzt.

Nach beendeter Zugabe des Diazoniumsalzes läßt man 30 min nachreagieren, saugt das ausgefallene grau-braune Produkt ab, digeriert zweimal mit 100 ml 60° warmem Wasser und trocknet gründlich.

Nach Heißeextraktion mit Essigester und anschließendem Eindampfen der Lösung erhält man eine braune, zähe Schmiere, die zweimal an Al_2O_3 (neutral, Akt.St.1) mit Benzol chromatographiert und aus Äthanol umkristallisiert wird.

Man erhält aus drei 25 mMol-Ansätzen 18,1g (84,6% d.Th.) des Benzonitrils als rot-braune kristalline Substanz, die zwischen 102 - 108° schmilzt, für die weiteren Reaktionen

aber genügend sauber ist und sich nur sehr verlustreich weiter reinigen läßt. Nach qualitativen Dünnschichtuntersuchungen können diese Verunreinigungen nur unwesentlich sein.

Zur Analyse wird ein kleiner Anteil bei $95^{\circ}/1,5$ mmHg sublimiert, zweimal an Silikagel mit Benzol chromatographiert und einmal aus Äthanol umkristallisiert. Man isoliert schneeweiße Nadeln, die zwischen $112,5 - 113^{\circ}$ zerfließen, wieder zu derben Kristallen erstarren und endgültig zwischen $126 - 127^{\circ}$ schmelzen.

4,224 mg Substanz: 12,999 mg CO_2 , 2,034 mg H_2O

3,810 mg Substanz: 0,165 ml N_2 , $24,3^{\circ}$, 741,5 mm

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{NO}$ (285,33) Ber.: C 84,18 H 5,30 N 4,91

Gef.: 83,98 5,39 4,85

29.) 3,5-Diphenyl-4-methoxyacetophenon

Zur Grignardlösung aus 80 mmol (1,94g) Magnesium und 80 mmol (4,89 ml) Methyljodid in 10 ml Äther tropft man 40 mmol (11,41g) Benzonitril gelöst in 28 ml Benzol. Nach beendeter Zugabe wird 3h am Rückfluß gekocht, abgekühlt, 40 ml 6 n HCl zugetropft, anschließend weitere 15h am Rückfluß erhitzt, 100 ml Benzol zugegeben und erneut 30 min zum mäßigen Sieden gebracht, abgekühlt, die wässrige Phase abgetrennt, diese noch zweimal mit 100 ml Benzol extrahiert, die vereinigten organischen Lösungen mit gesättigter Thiosulfat-Lösung, mit Bicarbonat-Lösung, dann mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Das Rohacetophenon wird an Al_2O_3 (neutral, Akt. St. 1) mit Benzol, zum Schluß mit Benzol/Essigester chromatographiert, aus wenig Benzol/Petroläther ($60 - 70^{\circ}$) umkristallisiert, erneut chromatographiert und umkristallisiert. Man erhält das Acetophenon als kristallines, fast weißes Produkt vom Schmelzpunkt $95 - 95,5^{\circ}$.

Ausbeute: 5,56g (23,0% d.Th.)

4,130 mg Substanz: 12,586 mg CO₂, 2,245 mg H₂O

C₂₁H₁₈O₂ (302,35) Ber.: C 83,42 H 6,00
Gef.: 81,15 6,08

30.) 1,3,5-Tris-(p-methoxyphenyl)-benzol

Man leitet 1h bei 20° in die Lösung von 50 mMol (7,50g) p-Methoxyacetophenon, 100 mMol (14,82g) Orthoameisensäuretriäthylester und 70 ml abs. Äthanol trockenes HCl-Gas ein (nach ca 30 sec. verfärbt sich der Kolbeninhalt intensiv braun-rot). Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel i.V. abgezogen, die zurückbleibende rote Festsubstanz mit 250 ml siedendem Benzol digeriert und nach Abkühlen der benzolischen Lösung 2,20g einer tief dunkelroten kristallinen Substanz isoliert, die beim Schmelzen ab 139° erweicht. Im Dünnschichtchromatogramm (Benzol als Laufmittel) bleibt die Substanz am Startfleck sitzen. Mit polaren Lösungsmitteln wie Methanol, Äthanol oder Aceton erhält man intensiv grün fluoreszierende Lösungen. Offensichtlich handelt es sich bei diesem Produkt um lineare, hochmolekulare Kondensationsprodukte des Acetophenons. Das obige benzolische Filtrat wird eingedampft, der Rückstand dreimal aus Äthanol umkristallisiert, wobei man weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 142 - 144,5° erhält.

(F.P. Lit.37): 142°)

Ausbeute: 2,94g (44,5% d.Th.)

4,084 mg Substanz: 12,242 mg CO₂, 2,240 mg H₂O

C₂₇H₂₄O₃ (396,46) Ber.: C 81,79 H 6,10
Gef.: 81,80 6,19

Ätherspaltung des Tris-anisyl-benzols mit Pyridinhydrochlorid

(130-facher molarer Überschuß) bei 220° ergibt das 1,3,5-Tris-(p-hydroxyphenyl)-benzol³⁷⁾ in 63%iger Ausbeute.
F.P.: $229 - 230^{\circ}$.

31.) 1,3,5-Tris-(3',5'-diphenyl-4'-methoxyphenyl)-benzol

1 mMol (302 mg) 3,5-Diphenyl-4-methoxyacetophenon wird in 2 mMol (ca 300 mg) Orthoameisensäuretriäthylester und 20 ml abs. Äthanol gelöst. Bei Zimmertemperatur (Reaktionsgefäß mit fließendem Wasser gekühlt) wird 1h trockenes HCl-Gas eingeleitet, die tiefrote Reaktionslösung eingedampft und der Rückstand an Al_2O_3 (sauer, Akt.St.1) mit Benzol als Eluierungsmittel chromatographiert. Die rot gefärbten Anteile bleiben auf der Säule haften. Alle gelben und farblosen Eluate werden vereinigt, zur Trockne eingengt und zweimal aus Benzol/Äthanol umkristallisiert. Man gewinnt reinweiße Nadeln, die beim Erwärmen ab 180° trüb werden, bei ca 250° teilweise zerfließen, dann aber wieder erstarren und zwischen $263 - 265^{\circ}$ endgültig schmelzen.

Ausbeute: 169 mg (59,4% d.Th.)

4,206 mg Substanz: 13,679 mg CO_2 , 2,180 mg H_2O

$C_{63}H_{48}O_3$ (853,01) Ber.: C 88,70 H 5,67

Gef.: 88,79 5,80

32.) Versuche zur Ätherspaltung des

1,3,5-Tris-(3',5'-diphenyl-4'-methoxyphenyl)-benzol

A) mit Bortribromid

Jeweils 0,1 mMol (85 mg) des Anisyl-benzols wird in 30 ml Methylenchlorid gelöst und mit 0,3 mMol Bortribromid (10 m Lösung in Methylenchlorid) bei verschiedenen Temperaturen unter Rühren versetzt.

- a) bei -70° , anschließend 2h bei -70° , 12h bei Zimmertemperatur
- b) bei 0° , anschließend 2h bei 0° , 12h bei Zimmertemperatur
- c) bei 25° , anschließend 20h bei Zimmertemperatur, 3h Kochen am Rückfluß

Die Aufarbeitung erfolgte: Jeweils mit 2 n NaOH alkalisieren, mit 2 n H_2SO_4 ansäuern, mit 50 ml Äther verdünnen, wässrige Phase abtrennen, den organischen Extrakt neutralisieren (H_2O), mit Na_2SO_4 trocknen, eindampfen. Neben der Ausgangsverbindung - bei a) und b) jeweils ca 50%, bei c) ca 20% -, die durch Umkristallisation aus Benzol/Äthanol zurückgewonnen wird, lassen sich keine weiteren definierten Produkte erhalten.

d) 0,1 mMol Anisylbenzol in 30 ml Toluol gelöst, wird bei -70° mit 0,3 mMol Bortribromid versetzt, langsam auf Zimmertemperatur, dann 3h auf 70° erwärmt. Dabei war intensiver Geruch nach Benzylbromid zu bemerken.

Es wurde wie oben aufgearbeitet. Neben braunen Schmierern wurden nach Chromatographie an Silikagel mit Benzol 20 mg einer kristallinen Substanz erhalten (F.P.: ca $140 - 180^{\circ}$), die nach Dünnschichtuntersuchungen mindestens aus sieben Substanzen bestand. Von der Aufarbeitung dieses Gemisches und Wiederholung des Versuches wurde abgesehen.

B) mit Pyridinhydrochlorid

Jeweils 0,1 mMol Tris- diphenyl-anisyl -benzol wird

a) mit 25,7 mMol (3,0g) Pyridinhydrochlorid 12h bei 225° erhitzt. Nach Abkühlen des Gemisches wird mit 50 ml Wasser zersetzt, mit 200 ml Benzol/Äther (1:1) extrahiert, der Extrakt mit gesättigter Bicarbonatlösung, dann mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Im Dünnschichtchromatogramm des Rückstandes erkennt man neben viel Ausgangsverbindung Zersetzungsprodukt, das am Startfleck sitzen bleibt.^{*)}

^{*)} Fließmittel: Benzol/Cyclohexan (3:2), mit Jod entwickelt.

Umkristallisation des gewonnenen Produktes aus Benzol/Äthanol liefert 60 mg (70,6%) dünnschichtsaubere Ausgangsverbindung zurück.

b) mit 51,4 mMol Pyridinhydrochlorid 8h bei 270° im Bombenrohr erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter a) beschrieben.

Das Dünnschichtchromatogramm⁺⁾ zeigt eine große Anzahl von Substanzen an, neun sind eindeutig zu erkennen. Auf die präparative Trennung des Gemisches wurde verzichtet.

c) mit 51,4 mMol Pyridinhydrochlorid 8h bei 250° im Bombenrohr erhitzt. Aufarbeitung wie unter a).

Der braune, schmierige Eindampfrückstand wird in Acetanhydrid (5 ml) und Natriumacetat (ca 100 mg) 3h am Rückfluß gekocht, in 10 ml Wasser gegeben, die organische Phase mit Benzol extrahiert, der Extrakt neutral gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄), eingeengt und an Silikagel mit Benzol säulenchromatographiert. Es werden 100 ml Eluat (zehn 10 ml-Fractionen) gesammelt und alle Fractionen dünnschichtchromatographisch untersucht, wobei aber keine Trennung der säulenchromatographischen Behandlung des Rohproduktes festgestellt werden konnte. Der Versuch, durch präparative Schichtchromatographie⁺⁺⁾ das Gemisch zu trennen, führte ebenfalls nicht zum gewünschten Erfolg.

33.) Reaktion von 2,4,6-Triphenyl-3-(p-methoxyphenyl)-pyrylium-fluoborat mit Nitromethan in Gegenwart äquimolarer Mengen Triäthylamin

30 mMol (15,07g) Pyryliumsalz werden in 100 ml abs. Äthanol gelöst, 120 mMol (6,44 ml) Nitromethan zugesetzt und unter Rühren bei Zimmertemperatur im Laufe von 5 min 30 mMol (4,17 ml) Triäthylamin zugetropft. Es wird 10 min bei Zimmer-

⁺⁾ Fließmittel: Benzol

⁺⁺⁾ Fließmittel: Benzol/Cyclohexan (3:2), Silikagel

temperatur, dann 2h unter Rückflußkochen gerührt (tiefbraune Lösung). Nach beendeter Reaktion dampft man i.V. zur Trockne ein und kristallisiert den Rückstand 3mal aus wenig Äthanol um. Man isoliert eine schneeweiße, kristalline Substanz, die als 2-(p-Methoxyphenyl)-3,5,6-triphenyl-phenol identifiziert wurde. F.P.: 193 - 194,5°.

Ausbeute: 1,05g (8,2% d.Th.)

4,178 mg Substanz: 13,285 mg CO₂, 2,095 mg H₂O

C₃₁H₂₄O₂ (428,50) Ber.: C 86,89 H 5,65
Gef.: 86,79 5,60

Molekulargewicht: Massenspektroskopisch 428

IR: $\tilde{\nu}_{\text{OH}} = 3536 \text{ cm}^{-1}$ (CCl₄)

Alle angefallenen äthanolischen Mutterlaugen werden vereinigt. eingedampft und an Al₂O₃ (neutral, Akt. St. 1) chromatographiert.

Der Eindampfrückstand der ersten Fraktion liefert nach Umkristallisation aus Äthanol, dann aus Methylcyclohexan 2,4,6-Triphenyl-3-(p-methoxyphenyl)-nitrobenzol in Form von reinweißen Nadeln vom Schmelzpunkt 239 - 240°.

Der Mischschmelzpunkt mit dem nach Vers. 23) und 24d) hergestellten Produkt ist ohne Depression, im Dünnschichtchromatogramm zeigen alle drei Proben gleichen RF-Wert, die IR-Spektren stimmen untereinander überein.

Ausbeute: 0,22g (1,6% d.Th.)

4,156 mg Substanz 12,427 mg CO₂, 1,880 mg H₂O

7,002 mg Substanz: 0,187 ml N₂, 24°, 744,0 mm

C₃₁H₂₃NO₃ (457,50) Ber.: C 81,38 H 5,07 N 3,06
Gef.: 81,60 5,06 3,01

Molekulargewicht: Massenspektroskopisch 457

Die weitere Chromatographie ergibt als zweite Fraktion nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol 2,4,6-Triphenyl-3-(p-methoxyphenyl)-phenol als reinweiße Nadeln vom Schmelzpunkt 199,5 - 200,5°.

Ausbeute: 1,20g (9,3% d.Th.)

4,259 mg Substanz: 13,540 mg CO₂, 2,135 mg H₂O

C₃₁H₂₄O₂ (428,50) Ber.: C 86,89 H 5,65

Gef.: 86,76 5,60

Molekulargewicht: Massenspektroskopisch 428

IR: $\tilde{\nu}_{\text{OH}} = 3537 \text{ cm}^{-1}$ (CCl₄)

Die weiteren Fraktionen der Chromatographie enthalten ein Gemisch der beiden isomeren Phenole. Es werden 2,50g (19,4% d.Th.) Gemisch isoliert.

Im Dünnschichtchromatogramm unterscheiden sich die RF-Werte um ca 0,05 bis 0,1 Einheiten (Benzol/Cyclohexan (3:1) als Fließmittel). Reines Benzol und Lösungsmittelgemische wie: Benzol/Methylcyclohexan; Benzol/Äther; Cyclohexan/Äther; Benzol/Essigester; Benzol/Eisessig in verschiedenen Mischungsverhältnissen ergeben keine besseren Ergebnisse.

Aus der Größe der Flecken (mit Jod entwickelt) kann man etwa auf ein Verhältnis der beiden Phenole von 1:1 schließen.

Bei fraktionierter Kristallisation aus Äthanol werden aus 1,0g Gemisch 400 mg 2,3,5-Triphenyl-6-(p-methoxyphenyl)-phenol sauber isoliert, der Rest, 500 mg, war nicht weiter aufzutrennen.

34.) Vergleichssubstanz 2,4,6-Triphenyl-3-(p-methoxyphenyl)-phenol

a) 2,4,6-Triphenyl-3-(p-methoxyphenyl)-anilin

10,27 mMol (4,70g) Anisyl-nitrobenzol gelöst in 80 ml Dioxan

werden mit ca 3g Raney-Nickel versetzt und 24h bei Normaldruck und Zimmertemperatur hydriert. Es wird vom Katalysator abfiltriert, eingedampft und der weiße, kristalline Rückstand aus Äthanol/Benzol umkristallisiert. Man erhält lange, reinweiße Nadeln vom Schmelzpunkt 199° (ab 190° teilweise Zersetzung)

Ausbeute: 4,30g (97,9% d.Th.)

3,845 mg Substanz: 12,321 mg CO_2 , 2,070 mg H_2O

5,740 mg Substanz: 0,155 ml N_2 . 24,3 $^{\circ}$, 751,0 mm

$\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{NO}$ (427,52) Ber.: C 87,09 H 5,89 N 3,28

Gef.: 87,45 6,02 3,06

b) 2,4,6-Triphenyl-3-(p-methoxyphenyl)-phenolacetat

Zu 5 mMol (2,14g) Methoxyphenyl-anilin gelöst in 70 ml Eisessig tropft man 15 ml konz. H_2SO_4 , kühlt auf $+9^{\circ}$ ab und diazotiert bei dieser Temperatur mit 1,5 mMol (468 mg) KNO_2 in 6,4 ml Wasser, rührt 1,5h bei $8 - 10^{\circ}$ nach, zerstört das überschüssige Nitrit mit 5 mMol (485 mg) Amidosulfonsäure in 6 ml Wasser, rührt 15 min nach und verkocht das Diazoniumsalz in einer Mischung aus 132 ml Wasser und 37,5 ml konz. Schwefelsäure. Nach beendeter Reaktion wird 3 min nachgekocht, abgekühlt, mit 5 mal 50 ml Benzol extrahiert, der Extrakt mit 2n Sodalösung, dann mit Wasser neutral gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet, der gelblich-rötliche, kristalline Eindampfrückstand in 50 ml Acetanhydrid aufgenommen, ca 500 mg Natriumacetat zugesetzt, 75 min am Rückfluß gekocht und heiß in 120 ml Wasser gegeben. Die organischen Anteile werden mit 250 ml Benzol (in 3 Portionen) extrahiert, neutral gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet, und nach Einengen aus Eisessig umkristallisiert, wobei 1,46g eines gelben, kristallinen Produktes erhalten werden. Chromatographie am Silikagel mit Benzol liefert als erste Fraktion ein gelbes Eluat. Der Rückstand wird aus Äthanol umkristallisiert, wobei gelbe, wohlausgebildete Nadeln er-

halten werden, die zwischen 238 und 241° schmelzen.

Ausbeute: 65 mg

4,046 mg Substanz: 13,324 mg CO₂, 2010 mg H₂O

Gef.: C 89,88 H 5,56

Die Substanz enthält keinen Stickstoff. Nach dem IR-Spektrum könnte es sich um 1,3,5-Triphenyl-2-(p-methoxyphenyl)-benzol handeln.

Die zweite farblose Fraktion der Chromatographie liefert nach Umkristallisieren aus Äthanol das Phenolacetat als farblose Kristalle mit dem Schmelzpunkt 190 - 191°.

Ausbeute: 0,91g (38,7% d.Th. bezogen auf Amin)

4,170 mg Substanz: 12,869 mg CO₂, 2,080 mg H₂O

C₃₃H₂₆O₃ (470,54) Ber.: C 84,23 H 5,57

Gef.: 84,24 5,57

c) 2,4,6-Triphenyl-3-(p-methoxyphenyl)-phenol

1 mMol (470 mg) Methoxyphenyl-phenolacetat wird mit 10 ml Äthanol und 25 ml 0,5 n Äthanolischer KOH versetzt und 1h am Rückfluß gekocht.

Es wird wie üblich aufgearbeitet.

Das Rohphenol wird einmal aus Äthanol umkristallisiert, wobei man lange, eng verfilzte Nadeln erhält, die zwischen 198,5 - 200° schmelzen. Der Mischschmelzpunkt mit dem nach Versuch 33.) hergestellten Produkt ist ohne Depression (198 - 200°), im Dünnschichtchromatogramm zeigen beide Proben gleichen RF-Wert, die IR-Spektren stimmen überein.

Ausbeute: 409 mg (95,6% d.Th.)

4,135 mg Substanz: 13,189 mg CO₂, 2,080 mg H₂O

C₃₁H₂₄O₂ (428,50) Ber.: C 86,89 H 5,65

Gef.: 87,06 5,63

35.) Vergleichssubstanz 2,4,6-Triphenyl-3-(p-hydroxyphenyl)-phenol

0,5 mMol (214 mg) Methoxyphenyl-phenol gelöst in 15 ml Methylenchlorid werden unter Stickstoffatmosphäre mit 0,143 ml Bortribromid bei -70° versetzt.

Es wird 2h bei dieser Temperatur, anschließend 2 Tage bei Zimmertemperatur gerührt, mit 60 ml Äther verdünnt, im Scheidetrichter 10 ml 2 n NaOH, anschließend 10 ml H₂SO₄ zugesetzt und jeweils kräftig durchschüttelt, die wässrige Phase abgetrennt, der organische Anteil mit Wasser neutral gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet, eingedampft und an Silikagel mit Benzol chromatographiert.

Die erste gelbe Zone enthält alles Phenol. Der Destillationsrückstand wird aus Petroläther (70 - 80°)/Äthanol (4:1) kristallisiert, wobei das Diphenol mit einem Schmelzpunkt von 231 - 233° erhalten wird.

Der Mischschmelzpunkt mit den nach den Versuchen 11e) und 26) hergestellten Proben ist ohne Depression, die sonstigen Eigenschaften stimmen auch überein.

Ausbeute: 201 mg (97,0% d.Th.)

4,268 mg Substanz: 13,611 mg CO₂, 2,035 mg H₂O

C₃₀H₂₂O₂ (414,48) Ber.: C 86,93 H 5,35

Gef.: 87,02 5,32

36.) 2-(p-Methoxyphenyl)-3,5,6-triphenyl-benzochinon-(1,4)

1 mMol (428 mg) 2-(p-Methoxyphenyl)-3,5,6-triphenyl-phenol wird in 10 ml 90%iger Essigsäure in der Siedehitze gelöst,

unter Rühren im Eisbad auf 0° abgekühlt und zu der Suspension binnen 3 min bei $0 - 3^{\circ}$ 5 mMol (500 mg) CrO_3 gelöst in 5 ml 60%iger Essigsäure zugetropft. An Hand von Dünnschichtuntersuchungen wird das Fortschreiten der Reaktion verfolgt. Es wurde 30 min bei 0° , 1h bei Zimmertemperatur, 20 min bei 40° , 20 min bei 60° gerührt, dann läßt man im siedenden Wasserbad auf 96° erwärmen (Temp. im Inneren des Reaktionsgefäßes), bis eine klare, rote Lösung entsteht. Anschließend wird das Reaktionsgefäß in Eis gestellt. Dabei fällt ein Niederschlag aus. Man verdünnt mit 30 ml Wasser und saugt das ausgefallene Produkt ab (Filtrat: grünlich-rötliche Chromlösung), wäscht mit 100 ml 2 n Essigsäure (4 Port.) und mit 100 ml Wasser und trocknet das Rohchinon. Darauf wird mit Benzol/Essigester (5:1) an Silikagel chromatographiert. Die erste rote Zone enthält alles Chinon. Man dampft ein, verreibt mit Äthanol/Petroläther (1,5:1) und läßt über Nacht im Eisschrank stehen; die gewonnene Substanz wird noch einmal aus Äthanol umkristallisiert, wobei leuchtend rote Kristalle erhalten werden, die zwischen $190 - 192^{\circ}$ schmelzen.

Ausbeute: 280 mg (63,3% d.Th.)

4,206 mg Substanz: 13,000 mg CO_2 , 1,930 mg H_2O

$\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (442,49) Ber.: C 84,14 H 5,01

Gef.: 84,35 5,12

Molekulargewicht: Massenspektroskopisch 442

IR: ν_{CO} : 1645 cm^{-1}

37.) 2-(p-Acetoxyphenyl)-3,5,6-triphenyl-phenolacetat

1,16 mMol (500 mg) 2-(p-Methoxyphenyl)-3,5,6-triphenylphenol in 40 ml Methylenchlorid wird wie üblich mit 0,300 ml Bortribromid behandelt. Das Rohdiphenol wird mit 25 ml

Acetanhydrid und 1g Natriumacetat umgesetzt. Das gewonnene Diacetat wird aus Eisessig, dann aus Äthanol umkristallisiert. Beim Erwärmen entstehen aus den rechteckigen, weißen Blättchen ab 200° fächerförmige Kristalle, die sich ab 215° teilweise zersetzen und im Bereich von 225 - 230° schmelzen (Zersetzung).

Ausbeute: 380 mg (65,3% d.Th.)

4,360 mg Substanz: 13,007 mg CO₂, 2,090 mg H₂O

C ₃₄ H ₂₆ O ₄ (498,55)	Ber.: C 81,91	H 5,26
	Gef.: 81,40	5,35

38.) 2-(p-Hydroxyphenyl)-3,5,6-triphenyl-phenol

0,25 mmol (125 mg) Diacetat werden mit 0,5 n äthanolischer KOH wie üblich gespalten und aufgearbeitet. Der Eindampfrückstand wird an Silikagel mit Benzol/Essigester (10:1) chromatographiert und aus Petroläther (70 - 80°)/Äthanol (10:1) umkristallisiert. Man erhält weiße, mikrokristalline Nadeln, beim Erhitzen entstehen daraus ab 210° ohne zu schmelzen derbe Spieße, die bei 261 - 263° schmelzen.

Ausbeute: 100 mg (96,5% d.Th.)

4,057 mg Substanz: 12,910 mg CO₂, 1,950 mg H₂O

C ₃₀ H ₂₂ O ₂ (414,48)	Ber.: C 86,93	H 5,35
	Gef.: 86,84	5,35

Molekulargewicht: Massenspektroskopisch 414

IR: ν_{OH} : 3538 cm⁻¹ (OH am Zentralkern) und
3608 cm⁻¹ (OH am peripheren Kern)

39.) Reaktion von 2,3,4,6-Tetraphenyl-pyrylium-fluoborat
mit Nitromethan in Gegenwart äquimolarer Mengen
Triäthylamin

Analog zu Versuch 33.) werden 30 mMol (14,17g) Pyryliumsalz in 150 ml Äthanol mit 120 mMol (6,44 ml) Nitromethan und 30 mMol (4,17 ml) Triäthylamin umgesetzt. Man dampft das Reaktionsprodukt im Vakuum ein und kristallisiert den Rückstand aus Äthanol um, wobei man 2,60g eines gelblich gefärbten Stoffes erhält. Die zur Trockne eingeeengte Mutterlauge wird noch einmal aus Äthanol/Benzol (30:1) kristallisiert, wobei man weitere 1,57g Rohprodukt erhält. Die Rohprodukte werden vereinigt und mit Benzol an Silikagel chromatographiert. Die erste Fraktion liefert nach Umkristallisation aus Äthanol/Essigester (10:1) 2,3,4,6-Tetraphenyl-nitrobenzol in Form von langen, weißen Nadeln, für die ein Schmelzpunkt von 216 - 217° gefunden wird (F.P. Lit.11): 220°).

Ausbeute: 2,37g (18,5% d.Th.)

4,127 mg Substanz: 12,720 mg CO₂, 1,840 mg H₂O

C₃₀H₂₁NO₂ (427,48) Ber.: C 84,28 H 4,95

Gef.: 84,10 4,98

Aus der zweiten Fraktion läßt sich nach Umkristallisieren aus Äthanol/Benzol (10:1) 2,3,4,6-Tetraphenylphenol gewinnen. Schmelzpunkt: 244 - 245° (F.P. Lit.46): 244 - 245°).

Ausbeute: 0,85g (7,1% d.Th.)

IR: $\tilde{\nu}_{OH}$: 3539 cm⁻¹ (CCl₄)

Das Produkt ist mit einer nach P.YATES⁴⁶⁾ hergestellten Probe identisch, der Mischschmelzpunkt ist ohne Depression (244 - 245°). Das aus dem Phenol hergestellte Acetat zeigt die gleichen Eigenschaften wie eine authentische Probe, die nach B.EISTERT⁴⁷⁾ gewonnen wurde.

Schmelzpunkt: 180 - 181° (aus Eisessig). (F.P.Lit.: 181°).

Als dritte Fraktion wird ein Gemisch aus 2,3,4,6-Tetra-phenylphenol und 2,3,5,6-Tetraphenylphenol isoliert.

Ausbeute: 0,700g des Gemisches.

Da sich die beiden isomeren Phenole weder durch Chromatographie noch durch Kristallisation trennen lassen, werden mit 25 ml Acetanhydrid und 1g Natriumacetat wie üblich die Acetate hergestellt. Man erhält 0,751g der isomeren Acetate. Durch fraktionierte Kristallisation aus Eisessig gewinnt man 32 mg 2,3,4,6-Tetraphenylphenolacetat - Schmelzpunkt 180 - 181° - und 0,650g 2,3,5,6-Tetraphenylphenolacetat vom Schmelzpunkt 253° (F.P.Lit.47): 252°).

Die Acetatspaltung mit äthanolischer KOH ergibt nach Umkristallisieren aus Äthanol/Benzol das 2,3,5,6-Tetraphenylphenol mit einem Schmelzpunkt von 271 - 272°. Der Mischschmelzpunkt mit einer nach P.YATES hergestellten Probe beträgt 272 - 273° (F.P.Lit.46): 272 - 273°⁺⁾ .

Ausbeute: 0,570g (4,8% d.Th.)

4,223 mg Substanz: 13,958 mg CO₂, 2,130 mg H₂O

C₃₀H₂₂O (398,48) Ber.: C 90,42 H 5,57

Gef.: 90,20 5,64

IR: $\tilde{\nu}_{OH}$: 3541 cm⁻¹ (CCl₄)

40.) 2,3,5,6-Tetraphenyl-benzochinon-(1,4)

Analog Versuch 36.) (vgl. auch B.EISTERT⁴⁷⁾) wird 1 mMol (398 mg) 2,3,5,6-Tetraphenylphenol in 10 ml 90%iger Essigsäure mit 5 mMol (500 mg) CrO₃ in 5 ml 60%iger Essigsäure oxydiert.

⁺⁾ im theoretischen Teil der Arbeit geben P.Yates und J.E.Hyre einen Schmelzpunkt von 277 - 278° an.

Das Rohchinon wird mit Benzol an Silikagel chromatographiert. Nach Umkristallisieren aus Eisessig erhält man rot-orange gefärbte Kristalle, die im geschlossenen Röhrchen bei 309 - 310° schmelzen (F.P.Lit.49): 311°, Lit.47): 308 - 310°).

Ausbeute: 250 mg (60,6% d.Th.)

4,218 mg Substanz: 13,482 mg CO₂, 1,880 mg H₂O

C₃₀H₂₀O₂ (412,46) Ber.: C 87,35 H 4,89

Gef.: 87,24 4,98

Molekulargewicht: Massenspektroskopisch 412

IR: $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$: 1645 cm⁻¹, (Lit.⁴⁷): 1642 cm⁻¹)

41.) 2-(p-Methoxyphenyl)-3,4,6-triphenyl-pyrylium-fluoborat

Aus Phenylelessigsäure wird mit Thionylchlorid Phenylelessigsäurechlorid hergestellt. KP₃₀: 106 - 107°

Ausbeute: 86,4% d.Th.

Das Phenylelessigsäurechlorid wird mit Anisol in Gegenwart von AlCl₃ in CS₂ nach J.S.BUCK und W.S.IDE⁵⁶) in das p-Methoxyphenyl-benzyl-keton überführt.

Schmelzpunkt: 72 - 74°,

Ausbeute: 78,8% d.Th.,

und das Desoxybenzoin nach W.DILTEY⁵⁵) mit Benzalacetophenon zum 1,5-Dioxo-1-(p-methoxyphenyl)-2,3,5-triphenylpentan kondensiert. Schmelzpunkt: 187 - 188°.

Ausbeute: 96,0% d.Th.

55 mMol (23,9g) Diketon und 60,5 mMol (20,0g) Triphenylcarboniumfluoborat in 200 ml Eisessig werden 1h am Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen der Lösung wird das Pyryliumsalz

vorsichtig mit Äther gefällt, abgesaugt, mit Äther/Eis-
essig (10:1), dann mit Äther gewaschen und aus Aceton/
Äther umgefällt. Man erhält gelblich-ockerfarbene Kristal-
le.

Ausbeute: 22,8g (82,5% d.Th.)

$C_{30}H_{23}BF_4O_2$ (502,30)

42.) 2-(p-Methoxyphenyl)-3,4,6-triphenyl-nitrobenzol

40 mMol (5,02g) 2-(p-Methoxyphenyl)-3,4,6-triphenylpyry-
lium-fluoborat in 35 ml Äthanol versetzt man mit 40 mMol
(2,15 ml) Nitromethan, anschließend unter Rühren mit 40 mMol
(5,56 ml) Triäthylamin. Man kocht 1,5h am Rückfluß und läßt
das Reaktionsgefäß 15h im Eisschrank stehen, saugt ab,
wäscht das Rohnitrobenzol mit Äthanol, engt die Filtrate
ein, kühlt die Lösung erneut 10h und isoliert weiteres Pro-
dukt. Nach umkristallisieren aus Äthanol/Benzol (20:1)
gewinnt man farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 200 - 201°.

Ausbeute: 3,61g (78,9% d.Th.)

4,400 mg Substanz: 13,146 mg CO_2 , 1,980 mg H_2O

5,519 mg Substanz: 0,149 ml N_2 , 24,3°, 751,0 mm

$C_{31}H_{23}NO_3$ (457,50) Ber.: C 81,38 H 5,07 N 3,06

Gef.: 81,52 5,03 3,07

Molekulargewicht: Massenspektroskopisch 457

43.) Reaktion von 2-(p-Methoxyphenyl)-3,4,6-triphenyl-
pyryliumfluoborat mit Nitromethan in Gegenwart
äquimolarer Mengen Triäthylamin

Analog zu Versuch 33) werden 20 mMol (10,05g) Pyrylium-
salz in 66 ml Äthanol mit 80 mMol (4,29 ml) Nitromethan

und 20 mMol (2,78 ml) Triäthylamin behandelt. Nach beendeter Umsetzung wird das Reaktionsgemisch 10h im Eisschrank aufbewahrt, das ausgefallene 2-(p-Methoxyphenyl)-3,5,6-triphenyl-phenol einmal aus Äthanol umkristallisiert.

Schmelzpunkt: 193 - 194°.

Das Produkt stimmt mit einer Probe des aus Versuch 33.) erhaltenen Produktes in allen Eigenschaften überein.

Mischschmelzpunkt: 192 - 194°.

Ausbeute: 2,07g (24,2% d.Th.)

4,381 mg Substanz: 13,940 mg CO₂, 2,245 mg H₂O

C₃₁H₂₄O₂ (428,50) Ber.: C 86,89 H 5,65

Gef.: 86,84 5,73

Der Eindampfrückstand der Reaktionslösung wird einmal mit Benzol an Silikagel filtriert, dann an Al₂O₃ (sauer, Akt. St. 2) chromatographiert. Aus der ersten Fraktion isoliert man nach Umkristallisieren aus Äthanol 2-(p-Methoxyphenyl)-3,4,6-triphenyl-nitrobenzol, Schmelzpunkt: 199 - 200°.

Alle physikalischen Daten: IR-Spektrum, RF-Wert im Dünnschichtchromatogramm, Schmelzpunkt (Mischschmelzpunkt: 199 - 201°) stimmen mit einer Vergleichsprobe aus Versuch 42. überein.

Ausbeute: 0,700g (7,65% d.Th.)

Die zweite Fraktion ergibt nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol/sehr wenig Benzol eine weiße, in langen Nadeln kristallisierende Substanz, die als 2,3,6-Triphenyl-4-(p-methoxyphenyl)-phenol identifiziert wurde. Der Schmelzpunkt dieses Phenols beträgt 189 - 191°.

Ausbeute: 0,190g (2,3% d.Th.)

4 215 mg Substanz: 13,381 mg CO₂, 2,110 mg H₂O

C₃₁H₂₄O₂ (428,50) Ber.: C 86,89 H 5,65

Gef.: 86,64 5,59

Molekulargewicht: Massenspektroskopisch 428

IR: $\tilde{\nu}_{OH}$: 3538 cm⁻¹

Mit PbO₂ oder alkalischer K₃(Fe(CN)₆)-Lösung in Benzol ergibt das Phenol ein blau gefärbtes Radikal.

44.) Umsetzung von 2,4,6-Triphenyl-pyrylium-fluoborat mit Nitromethan in Gegenwart äquimolarer Mengen Base

a) in Äthanol mit Triäthylamin

10 mMol (3,96g) Pyryliumsalz in 10 ml Äthanol und 40 ml (2,19 mMol) Nitromethan werden tropfenweise unter Rühren mit 10 mMol (1,39 ml) Triäthylamin versetzt. Anschließend wird 1,5h am Rückfluß gekocht, i.V. eingedampft, der Rückstand einmal an Silikagel mit Benzol filtriert, dann am gleichen Absorbens mit Benzol/Cyclohexan (1:1) als Eluierungsmittel chromatographiert. Die erste Fraktion ergibt nach Kristallisation aus Äthanol/Benzol 2,4,6-Triphenylnitrobenzol, Schmelzpunkt: 142 - 143^o, das mit dem von K.DIMROTH²⁰⁾ beschriebenen Produkt identisch ist. (F.P._{Lit.}: 144 - 145^o)

Ausbeute: 0,80g (22,8% d.Th.)

Aus der zweiten Fraktion erhält man nach Kristallisation aus Äthanol 2,4,6-Triphenylphenol, Schmelzpunkt: 149,5 - 150,5^o.

Ausbeute: 97 mg (3,0% d.Th.)

b) in o-Dichlorbenzol mit Diisopropyläthylamin

Zu 10 mMol (3,96g) Pyryliumsalz in 40 ml o-Dichlorbenzol und 40 mMol (2,19 ml) Nitromethan tropft man unter Rühren

10 mMol (1,69 ml) Diisopropyläthylamin, erhitzt 1,5h am Rückfluß (nach kurzer Zeit Entwicklung nitroser Gase!), destilliert das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum ab, filtriert mit Benzol einmal an Silikagel, chromatographiert dann an Al_2O_3 (sauer, Akt.St.1), wobei man im ersten farblosen Eluat Spuren an 2,4,6-Triphenyl-nitrobenzol nachweisen kann (Dünnschichtchromatogramm!), aus dem zweiten, gelb gefärbten Eluat gewinnt man nach 3maligem Umkristallisieren aus Äthanol das 2,4,6-Triphenylphenol.
Schmelzpunkt: 149 - 150°.

Ausbeute: 0,63g (19,5% d.Th.)

Sowohl in a) als auch b) erkennt man im Dünnschichtchromatogramm der eingedampften Mutterlaugen eine dritte Substanz, die etwas langsamer als das Nitrobenzol und das 2,4,6-Triphenylphenol läuft. Das Produkt konnte jedoch nicht isoliert und identifiziert werden. Möglicherweise handelt es sich um das noch unbekannte 2,3,5-Triphenylphenol.

Literaturverzeichnis

- 1) D.Dimroth, W.Umbach und K.H.Blöcher, Angew.Chem., 75, 860 (1963); vgl. auch Biradikale der Imid-azolyl-Reihe, U. Mayer, H.Baumgärtel und H.Zimmermann, ibid., 78, 303 (1966)
- 2) W.Umbach, Dissertation Marburg, 1962
- 3) F.Schneider, K.Möbius und M.Plato, Angew.Chem., 77, 888 (1965)
- 4) E.Müller, A.Rieker, K.Scheffler und A.Moosmayer, ibid., 78, 98 (1966)
- 5) E.A.Chandross, J.Amer.chem.Soc., 86, 1263 (1964)
- 6) K.H.Blöcher, Dissertation Marburg, 1961
- 7) K.Schlömer, Dissertation Marburg, 1959
- 8) H.Perst, Marburg, Privatmitteilung
- 9) F.W.Steuber und K.Dimroth, Chem.Ber., 99, 258 (1966)
- 10) K.Dimroth und H.Wache, Chem.Ber., 99, 399 (1966)
- 11) H.Wache, Dissertation Marburg, 1964
- 12) a) N.Kornblum, Organic-Reactions, 12, 101, J.Wiley & Sons.-Inc., New York
b) N.Kornblum, R.A.Smiley, R.K.Blackwood and D.C.Iffland, J.Amer.chem.Soc., 77, 6269 (1955)
- 13) J.H.Barnes, J.Elks, F.F.Stephens and G.J.Waler, J.chem.Soc., (London), 764 (1953)
- 14) G.Laubert, Diplomarbeit Marburg, 1966
- 15) K.Vogel, Dissertation Marburg, 1966
- 16) a) H.Hörmann, Neuere Methoden der präp.org.Chem., Bd.2, 145, Weinheim/Bergstr. 1960
b) E.Schenker, Angew.Chem., 73, 81 (1961)
- 17) D.C.Iffland and H.Siegel, J.Amer.chem.Soc., 80, 1947 (1958)
- 18) L.V.Dvorken, R.B.Smyth and K.Mislow, ibid., 80, 486 (1958)
- 19) D.Vorländer, E.Fischer und H.Wille, Ber.dtsch.chem. Ges., 62, 2836 (1929)

- 20) K.Dimroth und K.H.Wolf, Newer Methods of prep.
Org.Chem., Bd.3, 357, New York 1964
- 21) H.L.Goering und P.Jacobson, J.Amer.chem.Soc.,
80, 3277 (1958)
- 22) C.Reichardt, Angew.Chem., 77, 30 (1965)
- 23) J.B.Ainscough and E.F.Caldin, J.chem.Soc.(London),
2528 (1956)
- 24) R.Forster and R.K.Mackie, *ibid.*, 3796 (1963);
T.Severin, R.Schmitz und H.L.Temme, Chem.Ber.,
97, 467 (1964)
- 25) a) K.Dimroth, A.Berndt und R.Volland, Chem.Ber.,
99, 3040 (1966); K.Dimroth, A.Berndt, F.Bär,
R.Volland und A.Schweig, Angew.Chem., 79, 69 (1967)
b) A.Berndt, Dissertation Marburg, 1965
- 26) H.Perst, Dissertation Marburg, 1965
- 27) A.Lespagnol, J.Cheynol und J.Soleil, Bull.Soc.chim.
France, 480 (1947)
- 28) M.Siamiatycki und R.Fugnitto, *ibid.*, 538 (1961)
- 29) R.D.Joussefye und J.Mazur, Chem.and Ind., 609 (1963)
- 30) A.W.Barker, H.O.Kerlinger und A.T.Shulgin,
Spectrochim.Act., 20, 1477 (1964)
- 31) A.W.Barker und A.T.Shulgin, *ibid.*, 19, 1611 (1963)
- 32) M.Oki, H.Hosoya und H.Iwamora, C.A., 56, 10030 (1962)
- 33) H.Musso und S.v.Grunelius, Chem.Ber., 12, 3101 (1959)
- 34) H.Pietsch, Dissertation Marburg, 1967
- 35) A.Saupe, Z.Naturforsch., 19a, 161 (1964); Angew.
Chem., 80, 99 (1968)
- 36) H.R.Falle, G.R.Luckhurst, H.Lemaire, Y.Marechall,
A.Rassat und P.Rey, Molecular Physics, 11, 49 (1966)
- 37) C.Thomson, Quart.Rev., 22, 45 (1968)
- 38) R.Kuhn, F.A.Neugebauer und H.Trischmann, Angew.
Chem., 77, 43 (1965)
- 39) G.Schmauß, H.Baumgärtel und H.Zimmermann, *ibid.*,
77, 619 (1965)

- 40) C.Engler und H.E.Berthold, Ber.dtsch.chem.Ges.,
7, 1123 (1874)
- 41) H.O.Wirth, W.Kern und E.Schmitz, Makromolekulare
Chem., 68, 69 (1963)
- 42) W.Schneider und F.Seebach, Ber.dtsch.chem.Ges.,
54, 2298 (1921)
- 43) H.D.Schminke, Dissertation Marburg, 1961
- 44) V.Prey, Ber.dtsch.chem.Ges., 76, 156 (1943)
- 45) H.J.Teuber und G.Staiger, Chem.Ber., 88, 802 (1955);
H.J.Teuber und W.Rau, ibid., 86, 1036 (1953)
- 46) P.Yates und J.E.Hyre, J.Org.Chem., 27, 4101 (1962)
- 47) B.Eistert und A.Langbein, Liebigs Ann.Chem., 678,
94 (1963)
- 48) W.Ottig und G.Staiger, Chem.Ber., 88, 828 (1955)
- 49) K.Worschech, Dissertation Marburg, 1960
- 50) W.Krafft, Dissertation Marburg, 1962
- 51) G.Koebrich und D.Wunder, Liebigs Ann.Chem., 654,
131 (1962)
- 52) R.Gompper, Angew.Chem., 76, 412 (1964)
- 53) N.Kornblum und P.Pink, Tetrahedron, 19, Suppl.1,
17 (1963)
- 54) E.S.Gould, Mechanismus und Struktur in der org.
Chem., Verlag Chemie, S.690 (1962)
- 55) W.Diltey, J.prakt.Chem., 159, 273 (1942)
- 56) J.S.Buck und W.S.Ide, J.Amer.chem.Soc., 54, 3012 (1932)
- 57) N.Kornblum, P.J.Berrigan und W.J. Le Noble, ibid.,
82, 1257 (1960)
- 58) K.J.Kraft, Dissertation Marburg, 1963
- 59) Teiichi Ando, C.A. 54, 4492 (1960)

Lebenslauf

Am 25.3.1940 wurde ich als Sohn des Schreinermeisters Heinrich Laubert und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Semmler in Wichte geboren.

Mein Vater ist seit 1944 in Rumänien vermißt.

Ab Herbst 1946 besuchte ich die Volksschule in Wichte, von Ostern 1950 das Gymnasium in Melsungen, wo ich am 4.3.1959 die Reifeprüfung ablegte. Von April 1959 bis März 1960 war ich als Wehrpflichtiger zur Bundeswehr einberufen. Im Sommersemester 1960 begann ich mit dem Studium der Chemie an der Philipps-Universität in Marburg und bestand dort am 8.5.1963 die Diplomchemiker-Vorprüfung. Im Wintersemester 1963/64 setzte ich mein Studium an der Universität Wien und ab Sommersemester 1964 in Marburg fort. Am 17.12.1965 legte ich die Diplomchemiker-Hauptprüfung ab.

Ab April 1966 war ich als wissenschaftliche Hilfskraft am Organisch-Chemischen Institut der Universität Marburg tätig, seit Mai 1968 bin ich Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle.

Seit April 1966 unterrichte ich nebenberuflich Chemie an der gewerblichen Berufs- und Berufsfachschule in Marburg.

Die Diplomarbeit fertigte ich von Januar bis November 1966 im Organisch-Chemischen Institut unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. K.Dimroth an. Unter seiner Leitung entstand auch die vorliegende Arbeit in der Zeit von Dezember 1966 bis März 1968.

Seit 1966 bin ich verheiratet.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

Bär, Ballczo, Balli, Bücher, Dimroth, Drawert, Kamke, Kirmse, Kuffner, H.Kuhn, Mahr, Musso, Nowotny, Pailer, Pfeil, Schlögl, W.Schmid, Schmidbaur, M.Schmidt, Schultheis, Seidel, Walcher, Wessely, Winkler.

